

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL LUCQUIN

INGÉNIEUR E. N. S. C. P.
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES SATURÉS A BASSE TEMPÉRATURE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 22 novembre 1956 devant la commission d'examen

MM. P. PASCAL . . .	<i>Président.</i>
E. DARMOIS . .	} <i>Examineurs.</i>
P. LAFFITTE . .	
C. PRÉVOST . .	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XII, n° 10, p. 1079 et n° 11, p. 1168 (1957)

—
PARIS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL LUCQUIN

INGÉNIEUR E. N. S. C. P.

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES SATURÉS A BASSE TEMPÉRATURE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 22 novembre 1956 devant la commission d'examen

MM. P. PASCAL . . .	<i>Président.</i>
E. DARMOIS . .	} <i>Examineurs.</i>
P. LAFFITTE . .	
C. PRÉVOST . .	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XII, n° 10, p. 1079 et n° 11, p. 1168 (1957)

PARIS



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	AUDUBERT.....	T	Electrochimie.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	GRIVET.....	T	Radio-électricité.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
JOB.....	T	Chimie générale.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BARIABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	JUNG.....	T	Pétrographie.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WIEMANN.....	T	Chimie organique structurale.
PLANTFOL.....	T	Botanique.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	VASSY.....		Physique de l'atmosph.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	MAY.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	SCHWARTZ.....	T	Méthode mathématique de la Physique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biol. animale (P.C.B.).	MALAYARD.....	T	Aviation.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER.....	T	Physique.	BENARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
EPHRESSI.....	T	Génétique.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	DUGUE.....	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHIERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
M. MORAND.....	T	Physique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
SOLEILLET.....	T	Physique.	DESTRIAU.....		Physique (M.P.C.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{lle} LE BRETON.....		Physiologie générale.
DANJON.....	T	Astronomie.	SALEM.....		Mathématiques générales.
FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.	DEVILLERS.....		Anat. et Histol. comparées.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	EHRSMANN.....	T	Topologie algébrique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	FRANÇON.....		Physique (M.P.C.).
QUENEV.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
EICHHORN.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).	L'ISOT.....	T	Calcul des probabilités.
DE CUGNAC.....		Biol. végétale (P.C.B.).	ROCH (E.).....		Géologie.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.	SCHATZMANN.....		Astrophysique.
			TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
			JOLIOT.....	T	Physique nucléaire et Radio-activité.

Secrétaire général..... CH. MONIER.

A MONSIEUR PAUL LAFFITTE
PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555825_0062

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie générale sous la direction de M. le professeur LAFFITTE. Nous le remercions pour les conseils qu'il nous a souvent prodigués et l'intérêt qu'il n'a cessé de nous manifester.

Nous adressons nos remerciements à MM. les professeurs PASCAL et DARMOIS, membres de l'Institut, ainsi qu'à M. le professeur PRÉVOST, pour nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury.

Nous remercions également :

M. FRÉLING qui nous a toujours donné des points de vue ayant beaucoup facilité notre travail.

Notre ami H. JAMES pour sa collaboration continuelle, son effort passionné dans la recherche scientifique.

M. P. BLANQUET qui nous a initié aux techniques de l'auto-inflammation.

M^{lle} CHAMBOUX, MM. BRUN et BEN AÏM qui ont contribué à la réalisation d'une partie des expériences.

Les chercheurs qui ont participé ou participent encore aux « réunions du samedi ».

Nos camarades du laboratoire pour les nombreux services qu'ils nous ont rendus.

Enfin les techniciens et le personnel du laboratoire sans l'aide desquels nous n'aurions pas pu effectuer notre travail.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.

I. La combustion en phase gazeuse.....	1
II. Composés présentant une inflammation de basse température.....	3
III. Méthode employée pour l'étude de la combustion à basse température.....	6
IV. But du travail.....	7

MÉTHODE.

I. Appareillage.....	8
II. Produits.....	10
III. Mode opératoire.....	11
IV. Critères des flammes froides détectées par enregistrement de pression.....	13

RÉSULTATS.

I. Établissement du diagramme pression-température-concentration.	
1. Isochores.....	13
2. Isothermes.....	17
3. Isobares.....	19
II. Étude de la réaction lente.....	23
III. Étude des périodes d'induction.....	26
IV. Forme des enregistrements, importance des flammes froides et variation de pression correspondante.....	29
V. Perturbation homogène des limites.....	34
VI. Perturbation hétérogène des limites.....	39

ÉTUDE DE DIFFÉRENTES QUESTIONS CONCERNANT L'INFLAMMATION A BASSE TEMPÉRATURE.

I. Propagation des explosions.....	42
II. Le rayonnement visible émis par les flammes froides et la fluorescence du formaldéhyde..	43
III. Retard de la première inflammation à basse température des mélanges pentane-oxygène..	46
IV. Les deux domaines de la première flamme froide.....	49
V. Mécanisme et multiplicité des flammes froides.....	51
VI. Aspect chimique de la combustion à basse température des hydrocarbures saturés.....	55
VII. Possibilité d'emploi de la méthode de l'état quasi stationnaire pour représenter le comportement de l'oxydation à basse température.....	62
VIII. Importance de la connaissance du mécanisme de la combustion à basse température au point de vue des applications.....	63

CONCLUSION.....	65
-----------------	----

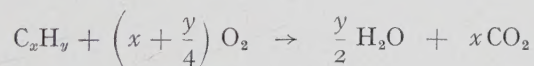
BIBLIOGRAPHIE.....	70
--------------------	----

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES SATURÉS A BASSE TEMPÉRATURE

INTRODUCTION

I. LA COMBUSTION EN PHASE GAZEUSE

Si, dans un réacteur chauffé à une température convenable, on introduit un mélange gazeux composé par exemple d'un hydrocarbure et d'oxygène, une réaction chimique prend naissance. Cette réaction que l'on représente habituellement de la manière suivante (en ne précisant que les substances initiales et finales) :



est extrêmement complexe. Elle se fait par étapes successives avec une accumulation plus ou moins grande de composés intermédiaires : aldéhydes, peroxydes, oxydes de carbone, eau oxygénée, etc.

On peut suivre cette réaction « lente » d'une manière commode en mesurant par exemple les variations de la pression en fonction du temps.

A une certaine température apparaît brusquement une discontinuité dans son évolution : c'est l'explosion ou auto-inflammation. Les conditions sont alors tout à fait différentes des précédentes. La température du mélange réactionnel est élevée, suivant les cas, de 100 à 1500° au-dessus de celle du réacteur. On constate l'existence d'une émission lumineuse plus ou moins intense ainsi qu'une forte pulsation de pression. Rapidement, après une fraction de seconde, la réaction s'arrête alors qu'une partie plus ou moins grande du mélange a été brûlée. L'explosion ou flamme est donc une réaction chimique extrêmement particulière marquée surtout par son caractère très énergétique. Le phénomène ainsi décrit, oxydation lente d'une part, explosion d'autre part, semble relativement simple. Nous allons voir qu'il n'en est rien et que cette simplicité n'est qu'apparente.

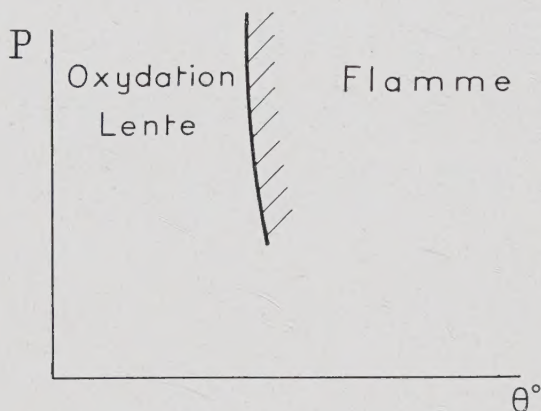


FIG. 1.

Dans des conditions expérimentales données (la concentration relative du combustible et du carburant étant en particulier fixée), il est intéressant de connaître la température à partir de laquelle la discontinuité se produit. Cette température sera d'autant plus élevée que le mélange brûlera plus difficilement. On constate que la limite ne varie que très peu avec la pression initiale si celle-ci est suffisamment élevée (fig. 1).

Toutes choses étant égales, on peut donc caractériser les combustibles par leur température d'inflammation. Par contre, si on abaisse suffisamment la pression, on diminue la concentration énergétique de la réaction et on augmente l'influence refroidissante des parois. L'explosion est alors progressivement bloquée et la limite se déplace vers des températures plus

élevées. La complexité du phénomène apparaît alors parce que ce blocage ne se manifeste pas de la même manière sur les différents stades auparavant superposés de la réaction explosive. Cela se traduit finalement par l'existence de plusieurs limites.

Envisageons le cas du benzène (1) (fig. 2).

D'après ce qui a été dit plus haut, nous pouvons établir un diagramme pression-température avec une courbe limitant des zones d'oxydation lente et de flammes normales. Quand l'inflammation normale (F. N.) ne peut plus avoir lieu, apparaît à basse pression une région où se produisent des flammes dites « à long retard » (F. L. R.). Ces flammes sont dues à la combustion de l'oxyde de carbone accumulé pendant la réaction lente. On en déduit que l'oxyde de carbone joue un certain rôle dans la flamme normale du benzène.

La plupart des substances organiques, et en particulier les hydrocarbures saturés dont il va être question dans ce travail, ont des limites plus compliquées.

Le diagramme (fig. 3) que nous avons établi est relatif au pentane. Il possède bien encore la zone des flammes à longs retards ; mais, à basse température, c'est-à-dire entre 250° et 450°, l'inflammation se fait en deux temps. D'abord on observe une explosion peu lumineuse dont la température n'est que de 50 à 100° supérieure à celle du réacteur. C'est une « flamme froide ». Ensuite apparaît une flamme normale bien plus intense. Dans le cas du pentane, ce double phénomène est peu net à la limite extrême de basse température (a, b), l'intervalle de temps qui sépare les deux flammes étant très petit. C'est le blocage de la flamme normale dite de deuxième stade (F. N. 2) qui va séparer nettement l'inflammation froide (F. F.). La limite correspondant à cette séparation à la pression de

250 mm est en général assez compliquée. Elle est formée d'une suite de minimums (*b* et *d*) et de maximums (*c* et *e*) qui reflètent chacun des particularités de la flamme de deuxième stade, variables avec la température. La flamme froide n'est arrêtée qu'à une pression beaucoup plus basse. On constate là aussi une limite assez complexe formée de deux lobes (*g* et *h*) correspondant à deux « domaines » et un relèvement curieux à haute température (*h*, *i*). Ces faits traduisent de même des particularités du mécanisme chimique de l'oxydation. A l'intérieur des zones ainsi définies se trouvent des domaines de flammes froides multiples. L'inflammation froide en effet est périodique. On peut observer à l'œil une suite d'explosions qui possèdent chacune leur limite propre. Cette périodicité ne peut se produire à haute pression parce que la flamme de deuxième stade apparaît immédiatement après la première flamme froide. Toutes ces limites nombreuses et variées sont prolongées du côté basse pression et basse température par des réactions lentes qui diminuent progressivement d'une manière tout à fait semblable au cas simple décrit au début de ce paragraphe.

On peut aussi présenter l'ensemble des inflammations froide et de deuxième stade d'une autre façon en disant simplement que la flamme froide, en échauffant les gaz et en laissant derrière elle une certaine quantité de produits d'oxydation partielle, modifie la concentration et la nature du mélange initial. Cela a pour conséquence de permettre la flamme normale à basse température dans une zone où normalement elle ne devrait pas se produire.

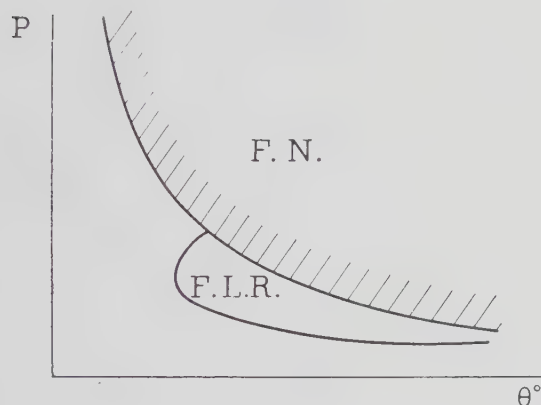


FIG. 2.

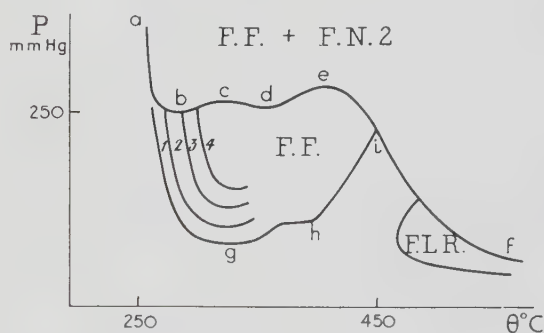


FIG. 3.

Nous nous trouvons donc en présence de deux catégories de phénomènes explosifs : une inflammation froide produisant surtout des composés intermédiaires et une inflammation normale dite de haute température qui conduit à une combustion plus complète.

II. COMPOSÉS PRÉSENTANT UNE INFLAMMATION DE BASSE TEMPÉRATURE

L'inflammation froide accompagne presque toujours la combustion des composés organiques à chaîne paraffinique et éthylénique. Font encore exception les débuts de séries comme le méthane, le formaldéhyde, l'alcool méthylique, les méthylamines, etc. De nouveaux travaux pourront peut-être modifier cette liste et la faire encore diminuer. Les grosses molécules n'ont en général pas été étudiées à cause des difficultés de vaporisation.

Les flammes froides ont été découvertes par PERKINS (2) en mettant au contact d'une boule de cuivre chaude des vapeurs d'éthers, d'alcool, d'hydrocarbures mélangés à l'air. Il constata sim-

plement l'existence de luminescences faibles. Par la suite, deux catégories de méthodes ont été employées pour mettre en évidence les flammes : froides les unes statiques consistant en l'introduction des mélanges combustibles avec l'air ou l'oxygène dans des réacteurs, les autres dynamiques par passage des gaz dans des fours. Nous examinerons les différentes fonctions étudiées.

Les aldéhydes.

Les études ont porté surtout sur l'éthanal et le propanal. La facilité avec laquelle brûlent ces composés est traduite par l'existence de limites relativement basses (au voisinage de 200° C). Nous citerons simplement les travaux de TOWNEND (3), AIVAZOV (4), NEWITT, BAXT, KELKAR (5).

Les alcools.

Les alcools brûlent plus difficilement. La limite inférieure de flamme froide se trouve aux environs de 300° C. Les pressions limites sont assez élevées pour le propanol. Le cas de l'éthanol n'est pas encore très bien élucidé. Mais l'existence d'une perturbation sur la courbe d'inflammation normale et de faibles luminescences ne donnent aucun doute sur la possibilité d'existence des flammes froides. Nous citerons par exemple les travaux de TOWNEND (3).

Les éthers-oxydes.

La combustion de tous les éthers-oxydes conduit à des flammes froides et par conséquent à une inflammation en deux stades. Cette inflammation se fait facilement à 220° C pour l'éther méthylique et aux environs de 160° C pour les éthers supérieurs. Les travaux sur ces composés sont assez nombreux ; nous citerons ceux de NEUMAN (6), TOWNEND (7), HINSHELWOOD (7 bis), OUELLET (8), MALHERBE et WALSH (9). On peut rattacher à cette catégorie les acétals. L'acétal diéthylique a été étudié par DUGLEUX (10).

Les cétones.

Les flammes froides de l'acétone ont été mises en évidence à haute pression et à 320° C par TOWNEND et MAC CORMAC (11). Les cétones supérieures ressemblent beaucoup aux hydrocarbures. Les flammes multiples y sont particulièrement nettes. La méthyléthylcétone a été étudiée par BARDWELL et HINSHELWOOD (12).

Les amines.

A partir de 380°, la triéthylamine peut s'oxyder sous forme de flamme froide. L'étude en a été faite par CULLIS et WADDINGTON (13) et celle de la butylamine par CULLIS (14).

Les esters-sels.

PARSONS et HINSHELWOOD (15) ont récemment mis en évidence l'existence d'un coefficient négatif de température dans l'oxydation lente d'esters à chaîne acide ou alcoolique suffisamment longue. Ce phénomène qui ne se produit qu'à partir du formiate d'éthyl (pour la chaîne alcoolique) et du butyrate de méthyl (pour la chaîne acide), permet de prévoir l'existence d'une inflammation de basse température pour ces composés.

Les hydrocarbures.

L'oxydation de tous les carbures éthyléniques donne naissance à des flammes froides. TOWNEND (16) avait mis en évidence celles du propylène, butylène et amylène. Les résultats étaient négatifs pour l'éthylène. C'est S. A. MILLER et J. R. ABBOTT (17) qui ont signalé leur existence ainsi qu'une inflammation en deux stades à haute pression. La présence de la double liaison élève beaucoup les limites par rapport aux hydrocarbures saturés correspondants. D. DOWNS (18) a montré que, dans le cas de l'heptène, il fallait une pression deux fois et demie plus élevée que dans celui de l'heptane pour obtenir l'inflammation.

L'octane.

Après les travaux préliminaires de PERKIN, ce sont POPE-DYKSTRA et EDGAR (19) qui ont mis nettement en évidence les flammes froides des hydrocarbures saturés. Il s'agissait alors de l'octane.

L'hexane.

FRÉLING a consacré une partie de sa thèse (20) à l'étude de l'hexane. Nous pouvons aussi citer pour cet hydrocarbure les travaux de BAILEY, NORRISH (21).

Le pentane.

Les flammes froides du pentane furent découvertes par PRETTRE, DUMANOIS et LAFFITTE (22), et n'ont pas été étudiées systématiquement depuis, sauf deux diagrammes établis par MALHERBE et WALSH (9), NEUMAN et AIVAZOV (23).

Le butane.

Un travail important vient d'être fait sur les flammes froides du butane par BARDWELL (24).

Le propane.

Le diagramme de NEWITT et THORNES (25) sur le propane est devenu classique.

L'éthane.

Le cas de l'éthane a été beaucoup plus discuté. Il y a bien longtemps que l'on avait observé un accident sur la limite de flamme normale de l'éthane. C'est GRAY (26) qui, le premier, a parlé de flammes froides, mais à 520°, ce qui paraît assez anormal. En réalité, nous avons vérifié que ces flammes sont des flammes normales bleues. Il semble que ce soient KNOX et NORRISH (27) qui aient mis véritablement en évidence les flammes froides de l'éthane en travaillant avec des réacteurs sphériques de grande capacité.

Le méthane.

Le cas du méthane n'est pas encore résolu. Un certain nombre de phénomènes curieux ont été signalés à haute pression et à haute température :

Inflammation en deux stades par compression adiabatique, signalée par EGERTON (28), et par inflammation artificielle, signalée par BONE (29).

Pulsations de pression et luminescences dans les réacteurs de grande capacité, signalées par VANPÉE (30).

Flammes très faibles, ayant au point de vue lumineux les mêmes caractères que les flammes froides mises en évidence par compression adiabatique pour de faibles concentrations en méthane, signalées par DOWNS (31) et par GAYDON, MOORE et SIMONSON (32).

Ces phénomènes ont probablement tous la même origine. Mais malgré les assurances de certains auteurs, il est difficile de penser que l'on se trouve en présence de flammes froides ou même de flammes normales bleues, parfois très faibles, que nous étudierons plus loin. Ce cas est probablement unique : une flamme qui ne serait ni froide ni normale et dans laquelle le formaldéhyde jouerait un rôle prépondérant.

Le benzène.

Le benzène aussi est très discuté. Trop peu de travaux lui ont été consacrés. Seuls SOKOLIK, GEN et YANTOVSKI (33) ont prétendu obtenir des flammes froides en mettant en évidence des flammes légères avec perturbation de limite de flammes normales.

Des travaux ont été aussi effectués sur les hydrocarbures cycliques et ramifiés.

III. MÉTHODE EMPLOYÉE POUR L'ÉTUDE DE LA COMBUSTION A BASSE TEMPÉRATURE

Nous envisagerons maintenant rapidement les méthodes d'études employées par les différents auteurs.

Les méthodes chimiques.

Puisqu'il s'agit de réactions chimiques, il semble que l'emploi de méthodes analytiques soit le plus logique. Elles ont été souvent utilisées et ont permis de mettre en évidence des composés intermédiaires et finals des réactions. (Nous donnerons plusieurs références relatives à ces méthodes dans l'exposé de notre travail). Malheureusement elles se heurtent à de très grandes difficultés. Les méthodes statiques ne mettent en jeu que de très petites quantités de matières. L'analyse est très difficile étant donné le nombre de produits présents. La trempe qu'il est nécessaire d'effectuer modifie la composition instantanée de la réaction que l'on veut connaître. Les méthodes de dosage en milieu très complexe sont peu sûres. Elles ont été perfectionnées par l'emploi du polarographe et de la chromatographie. Les produits intermédiaires ayant un rôle fondamental ne sont en général que peu détectés par l'analyse chimique. Ces mêmes critiques s'adressent aussi aux méthodes dynamiques, quantités de produits mises à part. L'analogie avec l'oxydation en phase liquide (où l'analyse est beaucoup plus facile) doit toujours être faite avec prudence.

Les méthodes physicochimiques.

Pour obtenir plus de renseignements sur le mécanisme chimique de la combustion, les chercheurs ont donc essayé d'employer des méthodes physicochimiques. La détermination des limites d'auto-inflammation en fonction des trois paramètres pression-température-concentration (P. T. C.) a depuis longtemps été très employée, mais presque jamais d'une manière systématique. Toutes les autres méthodes n'ont apporté que des résultats assez restreints. L'inflammation artificielle par étincelle ou fil chaud permet de stabiliser les flammes dans des régimes dynamiques. L'étude

de l'influence des paramètres pression-température-concentration sur les limites d'inflammabilité est difficilement interprétable puisque, dans ce cas, le phénomène d'inflammation se double du phénomène de propagation. La spectrographie d'émission, nous le verrons plus loin, a fourni un résultat très intéressant en ce qui concerne la nature du rayonnement émis. La spectrographie d'absorption, bien qu'ayant fait l'objet de quelques études, n'a pas encore été exploitée complètement. Elle permet de suivre, sans pratiquement modifier la réaction, la concentration du formaldéhyde et celle d'un composé inconnu, absorbant à $2\ 600\ \text{\AA}$, qui apparaît dans les flammes froides des hydrocarbures supérieurs à partir du butane. L'emploi des photomultiplicateurs donne la possibilité de mesurer l'intensité des flammes en fonction des différents paramètres. La mesure des variations de pression en fonction du temps à l'aide des manomètres différentiels a permis, dans des endroits délicats, de tracer les limites et de mesurer les périodes d'induction. L'introduction d'éléments marqués comme le carbone 14 dans les molécules a déjà apporté certains renseignements quant au mécanisme. On a pu suivre les perturbations apportées aux périodes d'induction par l'introduction de petites quantités de produits étrangers, étudier l'influence du diamètre du réacteur, de la nature des parois et des catalyseurs hétérogènes déposés sur celles-ci. Enfin les deux dernières méthodes mises au point (la spectrographie par émission et absorption infrarouge et la spectrographie de masse) apportent déjà certains renseignements en ce qui concerne l'évolution de certaines molécules (CO_2 , H_2O , aldéhyde, hydrocarbure, etc.), avant, pendant et après la flamme froide. On peut, à l'aide de ces mesures, faire des déductions limitées sur le caractère de la réaction. Mais seule la convergence de plusieurs méthodes peut apporter une connaissance plus approfondie du mécanisme chimique.

IV. BUT DU TRAVAIL

Nous venons de voir qu'un nombre considérable de travaux ont été effectués sur la combustion à basse température et pourtant la plupart des problèmes n'ont pas reçu de solutions définitives. On a proposé de nombreuses théories souvent contradictoires ou bien n'envisageant qu'un aspect des phénomènes. Le cas le plus typique est celui de la périodicité des flammes froides où quatre théories très différentes s'affrontent. Pour étayer ces différentes constructions, on manque la plupart du temps de faits expérimentaux ; les expériences systématiques, faisant varier les paramètres importants, sont longues et ingrates.

Nous avons donc, avec l'espoir d'obtenir des résultats caractéristiques, entrepris la description complète du cas d'un hydrocarbure par la méthode des limites : étude de la morphologie en fonction des variables (P. T. C.), mesure des périodes d'induction et des variations de pression. Ensuite nous avons étudié systématiquement l'influence sur les limites de perturbations chimiques provenant de réactions homogènes ou hétérogènes. Les agents perturbateurs choisis sont en général des composés intermédiaires de l'oxydation. Nous les avons ajoutés pour éclaircir, si possible, leur rôle dans le mécanisme chimique en observant leur action spécifique sur les limites. Dans la deuxième partie de notre travail nous avons examiné un certain nombre de problèmes relatifs aux flammes froides et de deuxième stade. Pour chacun de ces problèmes, nous avons fait une étude historique critique et discuté, à la lumière des résultats précédents et d'autres séries de mesures d'importance plus restreinte exposées au fur et à mesure des besoins, les théories qui nous paraissent les plus adéquates. Enfin nous terminons par la présentation de l'aspect proprement chimique. De nombreux schémas ont été proposés jusqu'à ce jour. Ils sont tous extrêmement complexes. Comme il serait trop long de traiter la question dans son ensemble et que d'ailleurs elle est encore très mal connue, nous nous contenterons d'étudier les premiers stades des réactions en faisant plus particulièrement un effort vers la systématisation et la recherche des réactions intermédiaires simples. De très nombreux auteurs

en effet négligent cette simplicité en écrivant dans leurs schémas des réactions déjà complexes. Nous pensons que les différentes étapes d'un schéma ne doivent mettre en jeu qu'une ou deux liaisons et qu'une conception mécanique des réactions, appuyée sur des considérations stériques et énergétiques, est nécessaire pour se rapprocher de la réalité.

Nous avons choisi le pentane parce qu'il nous a semblé particulièrement bien placé dans la série des hydrocarbures entre les grosses molécules qui brûlent trop rapidement et les plus petites comme le butane et surtout le propane qui ont des périodes d'induction très longues.

MÉTHODE

Pour déterminer les limites d'explosion ou auto-inflammation, nous avons employé la méthode statique due à MALLARD et LE CHATELIER (34). Cette méthode a été utilisée et perfectionnée depuis par de nombreux expérimentateurs et en particulier par FRÉLING (20). Le mélange combustible est envoyé dans un réacteur dans lequel on a fait le vide et qui est maintenu à une certaine température. Il est possible alors, en fonction des paramètres pression-température-concentration, de tracer les courbes qui limitent les zones d'inflammation et de réaction lente, de mesurer les périodes d'induction, les variations de pression et le nombre des flammes froides.

I. APPAREILLAGE

Il comprend essentiellement (fig. 4) :

Un réacteur.

Nous avons employé plusieurs réacteurs de dimensions différentes. Celui qui a été utilisé le plus souvent, en particulier pour l'établissement du diagramme pression-température-concentration, est un cylindre de pyrex de 10 cm de longueur et de 22 mm de diamètre intérieur (fig. 5). Un ajutage formé par un tube de 6 mm de diamètre intérieur permet de faire le vide et d'introduire le mélange. Cet ajutage est placé au-dessous du réacteur. Ce dispositif permet d'éviter les rentrées de gaz frais auxquels les flammes froides sont très sensibles. Il facilite aussi l'observation des explosions aux deux extrémités du four et éventuellement la spectroscopie d'absorption. Pour permettre cette dernière technique, il est nécessaire que le réacteur soit en silice transparente et les faces opposées dressées optiquement. L'ensemble est introduit dans un manchon en duralumin (fig. 5) qui assure une meilleure homogénéisation de la température. Un conduit percé dans le métal permet l'introduction d'un thermocouple isolé par une gaine de pyrex jusqu'au milieu du four.

Un four électrique.

Il est fermé à une extrémité par un bouchon d'amiante et à l'autre par une plaque de verre fixée à l'aide d'un collier. Il est alimenté par l'intermédiaire d'un régulateur de tension M. C. B. de 300 watts et d'un alternostat Ferrix qui permet le réglage à la température désirée.

Des instruments de mesure comprenant :

Une jauge de MacLeod et un tube à décharge pour le vide.

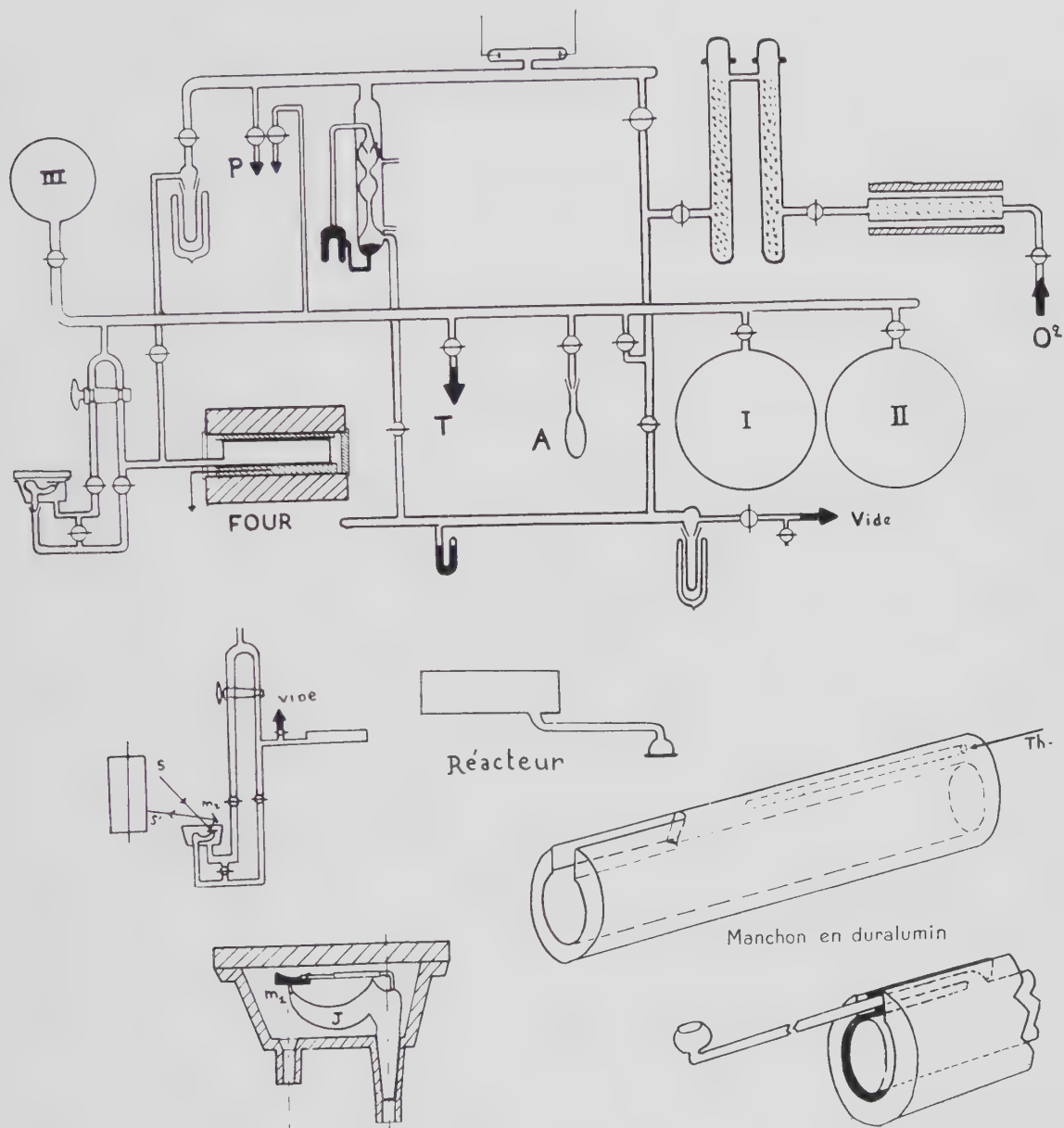


FIG. 4 et 5.

Un manomètre à mercure pour mesurer la pression des gaz (P).

Un pyromètre-potentiomètre M. E. C. I. et un couple chromel alumel pour la température.

Une installation de stockage des gaz formée par deux sortes de récipients :

Des ballons de 10 l en pyrex pour le stockage principal.

Des ballons de 1 et 2 l employés comme réserves secondaires et destinés à être mis en communication avec le réacteur.

Une installation pour la purification de l'oxygène et une ampoule pour l'utilisation du pentane (A).

Une pompe Töpler permettant l'aspiration et la compression des gaz (T).

Deux robinets différents utilisés pour l'introduction des mélanges dans le réacteur : un robinet à deux voies parallèles permettant aussi de faire le vide, et un robinet à deux voies simultanées nécessaire pour l'utilisation du manomètre différentiel.

Un manomètre différentiel (fig. 5) mis au point par FRÉLING, permettant d'enregistrer, à l'aide d'un spot lumineux et d'un tambour tournant recouvert d'un papier photographique, la variation de la différence entre la pression des gaz dans le réacteur avec celle qui existe au moment de la fermeture du robinet dans la réserve secondaire.

II. PRODUITS

L'oxygène.

C'est celui du commerce. Il est passé successivement sur de l'oxyde de cuivre à 400° C puis sur de l'anhydride phosphorique et de la chaux sodée. Il titre alors 99 %, le reste est constitué probablement d'azote et de gaz rares. Nous avons toujours utilisé le gaz provenant d'un même tube.

Le pentane.

Le diagramme pression-température-concentration sur les flammes froides a été établi avec du « research grade 99,9 % » et les autres travaux avec du « pure grade 99 % » provenant tous les deux de la Philipps Petroleum Cy. Dans les deux cas nous l'avons, après condensation dans l'azote liquide, distillé sous vide en ne récupérant que la partie médiane. Celle-ci représentait à peu près les quatre cinquièmes de la quantité initiale dans le cas du « research grade » et la moitié dans celui du « pure grade ».

L'acétaldéhyde.

Le produit R. P. livré en tubes scellés a été distillé et nous avons retenu simplement la fraction passant à 21 ° C.

Le formaldéhyde.

Il a été préparé à des pressions ne dépassant jamais 25 mm de mercure par chauffage sous vide au bain-marie de trioxyméthylène Prolabo.

L'eau oxygénée.

Nous avons employé un produit titrant 83,5 % en H_2O_2 et ayant une tension de vapeur de 3 mm environ. En évaporant sous vide les trois quarts d'une quantité prise initialement, nous abaissons la tension de vapeur à 1,5 mm. Cette pression correspond à peu près à celle de l'eau oxygénée pure à 18° C.

Le noir de carbone est du H. A. P. Vulcan 3 à peu près pur.

III. MODE OPÉRATOIRE**Préparation des mélanges.**

La préparation des mélanges est effectuée avec l'aide d'un manomètre à mercure qui permet de suivre la pression. Après l'introduction du pentane à la pression désirée dans la réserve, le vide est refait dans les canalisations. Nous introduisons alors l'oxygène en ouvrant le robinet de la réserve au moment où la pression de l'oxygène est supérieure à celle du pentane se trouvant à l'intérieur. Les mesures manométriques sont toujours faites à 0,5 mm près. Cette précision est suffisante étant donné que la plupart du temps les limites varient peu avec la concentration et que, quand elles varient, le manque de précision des mesures est tel qu'il n'exige pas un grand soin dans la préparation des mélanges. Dans le cas des expériences avec l'eau oxygénée, les gaz sont mis en contact dans une réserve supplémentaire de 3 l. Après l'introduction de l'eau oxygénée sous une faible pression nous complétons par le mélange pentane-oxygène déjà réalisé. Le mercure du Töppler et du manomètre est préservé par une couche de silicone. Nous opérons de la même façon pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde. Le formaldéhyde n'est pas stable à l'état gazeux. Nous avons en effet constaté qu'au bout de deux jours, même sous une pression de quelques centimètres, il se polymérisait sur les parois du ballon. Aussi avons-nous décidé d'utiliser le mélange aussitôt formé et de le renouveler pour la détermination de chaque point.

Obtention du vide.

Pour obtenir des résultats reproductibles, WALSH avait déjà signalé qu'il fallait travailler d'une manière très standardisée. Le vide en particulier doit être constant. Pour cela, les temps de pompage ont toujours été pris égaux à dix minutes. Un piège à air liquide a permis d'améliorer sa qualité et d'arrêter les produits de la combustion au moment du pompage.

Mesure de la pression et de la température.

La pression indiquée dans tous les diagrammes est celle des gaz restant dans la réserve secondaire après l'introduction. Elle correspond à la pression instantanée dans le réacteur au moment de la fermeture du robinet. Cette manière d'opérer a été universellement adoptée. Elle n'est pourtant pas à l'abri des critiques. Le mélange introduit dans le réacteur commence immédiatement à se dilater et, suivant la vitesse à laquelle est tourné le robinet, une proportion plus ou moins grande de cette dilatation se fait après la fermeture. Il est donc nécessaire, pour obtenir des résultats précis, que cette vitesse soit constante. Or cette condition est impossible à réaliser dans l'étude d'un diagramme complet. A haute température il est en effet toujours nécessaire d'introduire les gaz plus rapidement pour éviter que la flamme ait lieu avant la fermeture du robinet. Les flammes froides

sont extrêmement sensibles aux gradients de température. L'emploi du manchon en duralumin enveloppant immédiatement le réacteur s'est montré satisfaisant pour homogénéiser la température. Les mesures des températures au pyromètre-potentiomètre sont faites à un degré près.

Détermination des limites.

La détermination des limites est toujours obtenue en partant de l'intérieur d'un des domaines d'explosion pour se rapprocher de la zone de réaction lente. Cette opération peut être effectuée de deux manières :

Si la limite varie peu avec la température, la détermination est faite sur une isotherme en abaissant régulièrement la pression de 2 à 3 mm à chaque expérience. Ces intervalles déterminent la précision de la mesure.

Si la limite varie rapidement avec la température, la détermination est faite sur une isobare. La température est baissée lentement de façon qu'entre deux essais, la variation soit seulement de deux à trois degrés. Ces intervalles fixent de même la précision.

Détermination des périodes d'induction.

Les périodes d'induction (ou retards à l'inflammation) sont mesurées visuellement à l'aide d'un chronomètre ou sur les enregistrements de pression :

A l'aide d'un chronomètre. Cette méthode convient surtout aux périodes longues. Le chronomètre est déclenché au moment de l'ouverture du robinet et arrêté à l'apparition de la flamme. Dans ces conditions, l'erreur commise doit rarement dépasser une demi-seconde.

Par enregistrement de pression. Le début de la courbe relative à la variation de pression en fonction du temps est toujours bien marqué. Mais une difficulté subsiste en ce qui concerne l'apparition de la flamme froide. Nous l'avons fixée au début de la partie rectiligne de l'enregistrement correspondant au maximum de pente (fig. 24). Pour les courtes périodes d'induction, la précision de la mesure devient évidemment plus mauvaise. Elle est tout de même suffisante en comparaison de la reproductibilité des expériences. Cette reproductibilité des périodes d'induction est extrêmement délicate. Elle semble, plus que les limites, sensible au vide et à l'état du réacteur. Au commencement d'une série de manipulations, il est nécessaire de faire au moins cinq flammes exactement dans les mêmes conditions pour qu'elle devienne satisfaisante. La paroi atteint à ce moment un « état stationnaire ». De plus, si la détermination d'une isobare ou d'une isotherme complète n'offre pas de difficulté, il est tout de même gênant de constater que les mêmes mesures faites quelques jours plus tard peuvent parfois différer de plus de 20 %. Dans ces conditions, les résultats sont surtout qualitatifs. Par exemple, nous n'attacherons pas beaucoup d'importance à la valeur absolue d'un coefficient de température mais plutôt à sa variation en fonction de la température sur une isobare.

Emploi du manomètre différentiel pour la mesure des variations de pression et l'enregistrement des flammes froides.

Par le robinet à deux voies simultanées, les gaz sont introduits en même temps des deux côtés de la membrane en silice qui se déforme proportionnellement à la variation de pression. La sensibilité de la méthode dépend de la membrane et de la distance du tambour enregistreur au manomètre. Ne voulant pas faire de mesures absolues des variations de pression, nous n'avons pas étalonné les différentes jauges employées. Nous avons simplement vérifié que la déviation en millimètres sur le papier est du même ordre de grandeur que la variation de pression en millimètres de mercure. Toutes

les courbes représentant les variations de la pression en fonction du temps ne comportent donc pas d'échelle de pression.

Représentation des concentrations.

Les concentrations sont représentées de deux manières différentes :

Pourcentage de pentane dans le mélange.

Nombre de moles en présence.

Exemple : le mélange à 33,33 % de pentane est aussi appelé 1-2, parce qu'il correspond à 1 mole de pentane pour 2 d'oxygène.

La deuxième méthode a l'avantage de mieux montrer les conditions chimiques de la réaction (ici une molécule de pentane et deux molécules d'oxygène).

IV. CRITÈRES DES FLAMMES FROIDES DÉTECTÉES PAR ENREGISTREMENT DE PRESSION

Du côté basse température et à des pressions supérieures à 50 ou 60 mm il n'y a pas de problème. La flamme se caractérise par un pic dû surtout à son caractère exothermique ; la transformation en réaction lente est très nette (fig. 24). Il n'en est pas de même dans tous les domaines. Nous avons employé suivant les cas deux critères différents qui ne se justifient que par la continuité des enregistrements, dans les endroits délicats, avec ceux des flammes dans les zones où il ne peut y avoir de contestation :

1) Existence d'un maximum avec ou sans point singulier (fig. 40, 338°). C'est le cas de la plupart des flammes multiples (ici il y en a 5) à haute température et de la première flamme à basse pression.

2) Existence d'un point singulier (fig. 41, 385° C). C'est le cas des flammes du deuxième domaine au voisinage de leur limite. Dans cet exemple, nous admettons que la discontinuité se produit entre 61 et 55 mm. L'existence d'un point singulier correspond à une accélération de la réaction et est toujours accompagnée d'une émission lumineuse. La limite se trouve alors à la disparition de ce point singulier, c'est-à-dire au passage à la variation continue de pression ou réaction lente.

RÉSULTATS

I. ÉTABLISSEMENT DU DIAGRAMME PRESSION-TEMPÉRATURE-CONCENTRATION

Nous avons établi un certain nombre d'isochores à partir desquelles nous avons déduit quelques isobares et isothermes. Ces dernières courbes ont été complétées par des déterminations supplémentaires pour certaines concentrations intéressantes.

1. ISOCHORES

Nous avons étudié les mélanges pentane-oxygène suivants :

4-1 (80 % d'hydrocarbure)	1-4 (20 %)
2-1 (66,66 %)	1-8 (11,11 %)
1-1 (50 %)	4 %
1-2 (33,33 %)	2 %

Nous examinerons en détail l'aspect des courbes obtenues pour chacun d'eux.

Mélange 4-1 (80 %) (fig. 6).

Nous avons pu obtenir des flammes froides jusqu'à la concentration de 95 % en hydrocarbure. Mais nous n'avons pas jugé bon d'étudier complètement un diagramme température-pression dans ces conditions. En effet, les tubes par lesquels le réacteur est vidé se recouvrent de produits de combustion partielle (probablement des aldéhydes polymérisés) qui empêchent l'obtention d'un bon vide. De plus, dans ces conditions, les limites du côté haute température sont extrêmement difficiles à obtenir.

Le mélange 80 % ne comporte, dans toute l'étendue du diagramme (c'est-à-dire au moins jusqu'à 300 mm), qu'une seule flamme froide. La limite est facile à déterminer jusqu'à 400° C par enregistrement de pression. A partir de cette température, il y a disparition de la pulsation de pression dans l'introduction, c'est-à-dire que la flamme froide a lieu avant la fermeture du robinet. Les points obtenus à une température supérieure représentent une limite visuelle de la flamme froide. Nous avons toujours trouvé des résultats concordants par les deux manières d'opérer.

Mélange 2-1 (66,66 %) (fig. 7).

Ce mélange possède une deuxième flamme froide. Celle-ci est nettement visible jusqu'à 350° C; le dernier point à haute température représente la limite extrême à partir de laquelle cette deuxième flamme peut être détectée par enregistrement. Au-delà elle s'efface complètement dans la réaction lente qui suit la première flamme froide. Plusieurs auteurs ont limité du côté haute température les domaines comportant plusieurs flammes froides. Dans le cas du pentane tout au moins, nous pensons que de telles limites, que nous aurions pu tracer, n'auraient pas eu de signification physique. Elles dépendraient en particulier de la sensibilité du manomètre employé. Ceci est valable pour tous les autres diagrammes. Au-dessus de 400° C nous n'avons pas pu obtenir la limite de la première flamme froide avec une bonne reproductibilité. Il est possible que le mécanisme lié au deuxième domaine que nous étudierons plus loin commence déjà à se manifester à cette concentration. Nous avons arrêté la courbe à la partie déterminée par enregistrements.

Mélange 1-1 (50 %) (fig. 8).

C'est pour ce mélange que WALSH a étudié la limite de la première flamme froide. Nous avons pu, comme lui, mettre en évidence le deuxième domaine, manifesté par un accident sur la courbe à 380° C. Nous avons tracé les limites des deuxième et troisième flammes obtenues à cette concentration.

Mélange 1-2 (33,33 %) (fig. 9).

Nous avons étudié la limite de l'inflammation, en deux stades, de ce mélange qui se prête particulièrement bien à cette étude. En effet avec 27 % d'hydrocarbure il se produit une détonation qui interdit toute mesure, alors qu'à des concentrations supérieures à 35 %, l'existence d'une flamme de deuxième stade, bleue et faible, rend la détermination de la limite difficile. Celle-ci comporte une suite de maximums et de minimums que nous étudierons plus loin.

Le deuxième domaine est aussi nettement marqué. Les flammes multiples sont au nombre de cinq. Nous n'avons jamais pu en obtenir un nombre supérieur quelles que soient les conditions expérimentales.

Mélange 1-4 (20 %) (fig. 10).

Nous avons encore obtenu cinq flammes avec ce mélange. L'accident du deuxième domaine sur la courbe limite est moins bien marqué.

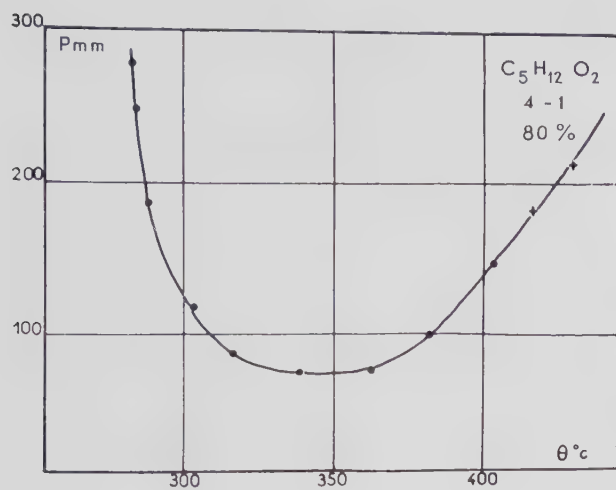


FIG. 6.

FIG. 7.

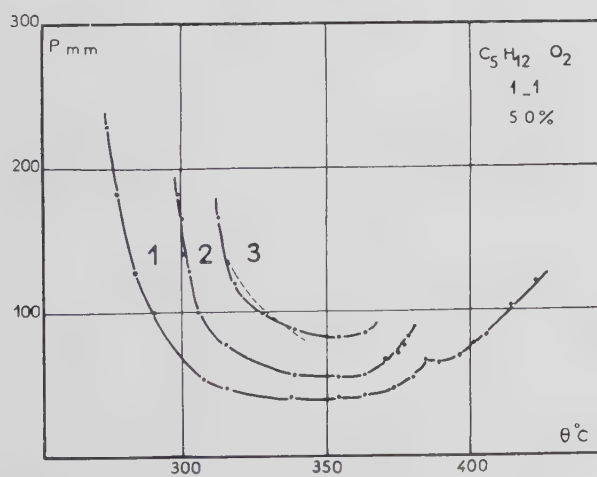
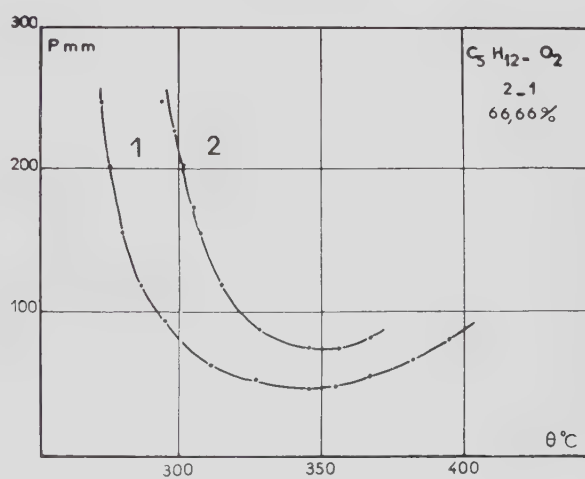


FIG. 8.

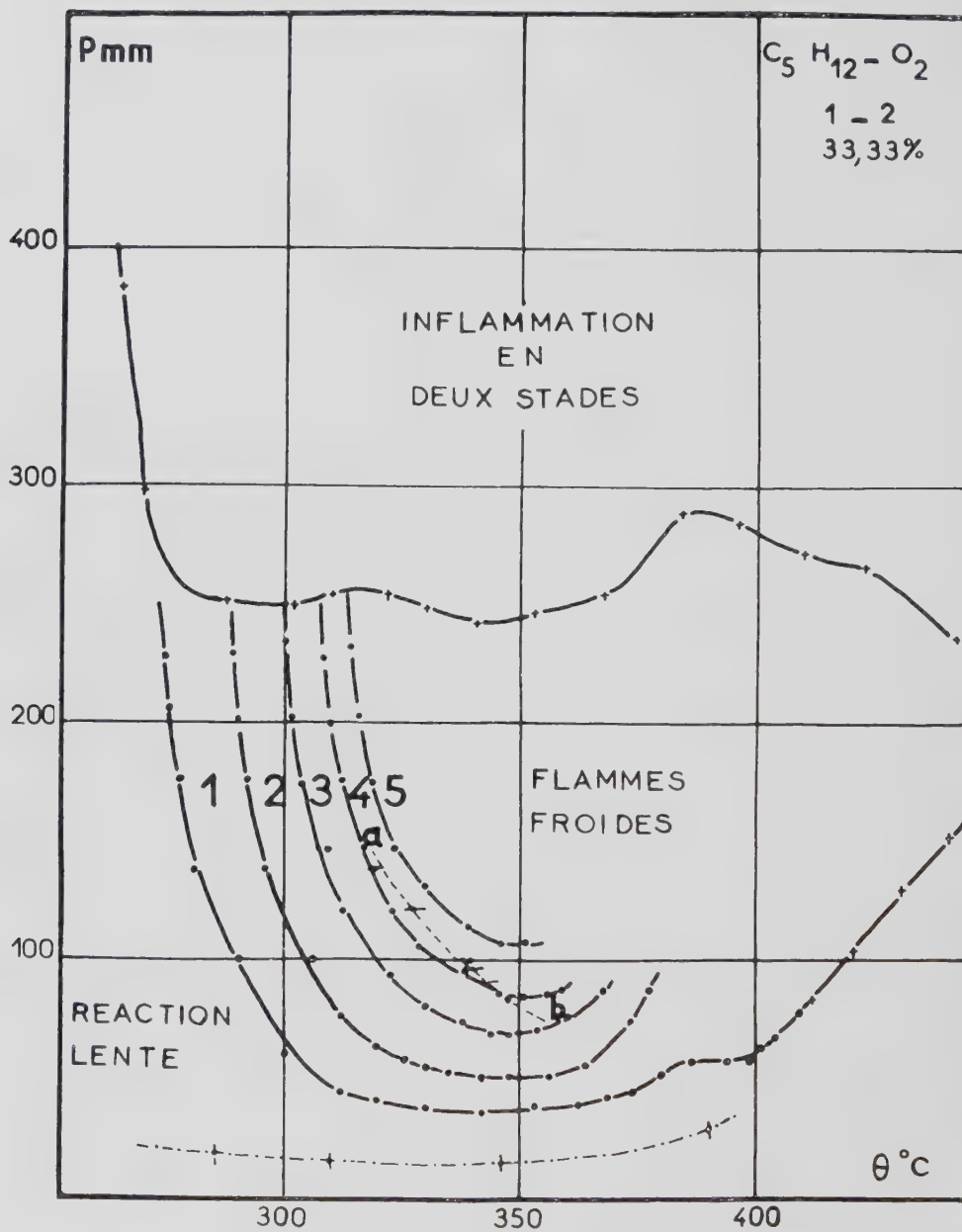


FIG. 9.

Mélange 1-8 (11,11 %) (fig. 11).

Cette concentration correspond à la combustion totale ou stœchiométrique. Nous n'avons pas voulu monter plus haut en pression dans l'étude de ce mélange de peur de rencontrer la flamme de deuxième stade qui aurait détérioré notre appareil. Le nombre des flammes diminue maintenant. La quatrième est même déjà difficilement observable. L'accident est encore moins marqué. Il semble pourtant que le deuxième domaine prenne de l'importance.

Mélange 4 % (fig. 12).

Le deuxième domaine s'est encore agrandi et l'accident est passé du côté basse température de la limite. La deuxième flamme seule survivante est peu intense et sa limite peu précise est très relevée.

Mélange 2 % (fig. 13).

Les flammes multiples ont complètement disparu. L'accident sur le côté basse température est toujours peu marqué. Le premier domaine paraît presque complètement effacé par le second. Étant donné la faiblesse des flammes obtenues, les limites sont moins précises que pour les autres mélanges.

2. ISOTHERMES

Nous avons, à l'aide des diagrammes précédents, établi quatre isothermes : 300°, 320°, 350°, 380° C.

L'isotherme 300° C (fig. 14) possède deux flammes dont l'intensité est grande et les limites nettes.

L'isotherme 320° C (fig. 15) a déjà les cinq flammes mais seulement pour le mélange 1-2.

L'isotherme 350° C (fig. 16) a été étudiée avec une particulière attention. Nous avons, pour compléter les courbes, déterminé un certain nombre de points qui ne se trouvent pas dans les diagrammes précédents.

Étude des flammes froides.

La température de 350° C correspond au minimum du premier domaine dans les diagrammes pression-température pour une grande partie des mélanges. C'est donc à cette température que le phénomène des flammes froides a le maximum d'extension. Les zones de une, deux, trois, quatre et cinq flammes sont nettement marquées. Nous n'avons jamais pu en obtenir une sixième avec notre réacteur. L'ensemble du diagramme est dissymétrique par rapport à l'oxygène et au pentane. Les minimums des différents domaines se trouvent à peu près au mélange 1-2 qui correspond à 1 mole de pentane pour 2 de comburant. De cette observation nous déduisons que le maximum de réactivité se trouve au voisinage de la concentration 33 % et non 50 % comme cela a été souvent affirmé. Aux hautes concentrations en hydrocarbure, la limite de la première flamme est obtenue aux environs du mélange 95 %. Au-delà, la réaction lente devient probablement une pyrolyse induite qu'il y aurait lieu d'étudier. Nous pensons que cette manière de voir est tout au moins correcte dans le cas de l'acétaldéhyde et que c'est ainsi qu'il faut interpréter la courbe de NICLAUSE (35) sur la variation de la pyrolyse induite en fonction de la température. Cette courbe est en effet perturbée entre 200 et 300° C probablement par le voisinage du domaine de flammes froides. Chaque limite est précédée d'une zone de réaction lente dont l'observation à basse pression dépend de la sensibilité du mano-

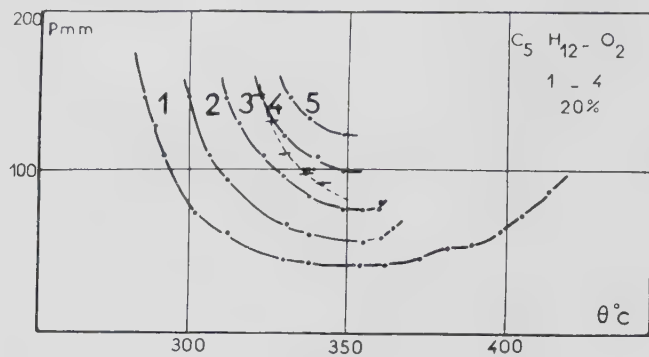


FIG. 10.

FIG. 11.

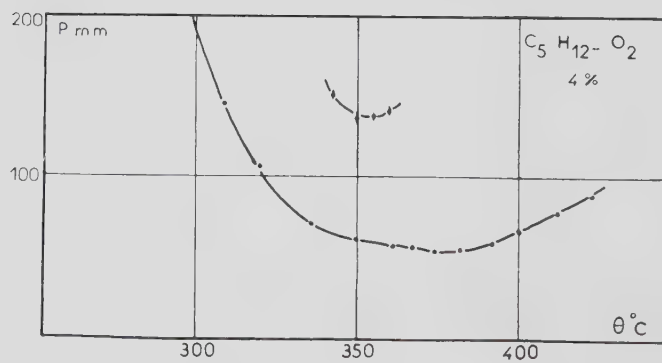
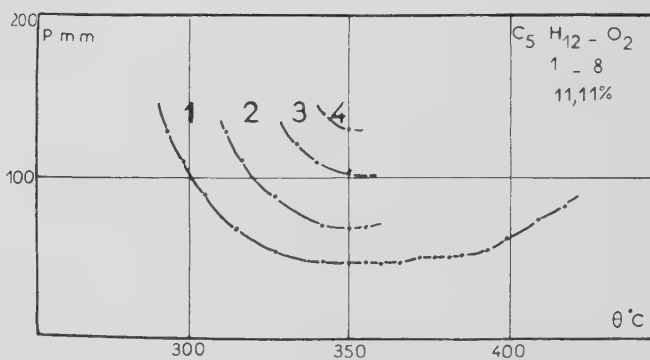
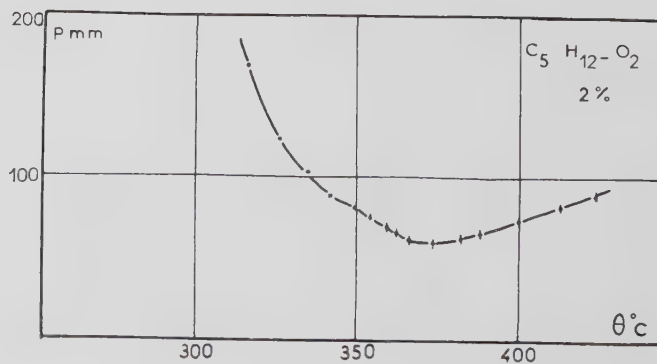


FIG. 12.

FIG. 13.



mètre employé. Les différentes courbes sont interrompues à partir du moment où la flamme correspondante ne peut plus être détectée par variation de pression. Pour des points du diagramme se trouvant suffisamment au-dessus des limites, par exemple à une pression de 150 mm, nous constatons l'existence d'une première flamme toujours très nette, suivie d'ondulations peu marquées qui correspondent aux flammes multiples. A partir de 180 mm, elles ne sont plus observables.

Étude de l'inflammation en deux stades.

Aux hautes concentrations en hydrocarbure, la flamme de deuxième stade est bleue et très semblable à la flamme froide qui la précède. Elle devient de plus en plus intense au fur et à mesure que la concentration en oxygène augmente. En même temps une coloration jaune apparaît d'abord au centre puis dans toute la flamme, et enfin elle détone. Le minimum du domaine se trouve au même endroit que celui des flammes froides, c'est-à-dire au mélange 1-2. Cette constatation apporte un nouvel argument à la théorie qui postule l'induction de la flamme de deuxième stade dans les produits accumulés par la première flamme froide. En tenant compte des travaux de FRÉLING (36), on constate ainsi que les minimums des domaines de flammes normales du pentane varient depuis le stœchiométrique (11,11 %) à haute température jusqu'au mélange 33,33 % à basse température. Il y aurait lieu de vérifier quel est le degré de généralité de cette constatation dans le cas des autres hydrocarbures. Les points à gauche du minimum de la limite de l'inflammation de deuxième stade ont été obtenus en élevant progressivement la pression et non en l'abaissant suivant la méthode habituelle. Cette manière d'opérer n'est pas très bonne car elle relève légèrement la courbe. Elle est pourtant la seule utilisable étant donné la violence de l'explosion qui, à chaque expérience, brise le robinet et les tubes d'admission. Nous avons ainsi mis en évidence aux deux extrémités du diagramme des zones importantes de flammes froides pouvant être étudiées sans danger. Le mélange stœchiométrique en particulier peut être manipulé jusqu'à une pression de 350 mm.

La même isotherme (fig. 17) a été tracée en fonction des pressions partielles d'oxygène et d'hydrocarbure. Cette manière de représenter les limites montre mieux la dissymétrie qui existe entre le rôle de l'oxygène et celui du pentane.

L'isotherme 380°C (fig. 18) est une courbe assez difficile à obtenir par suite d'une certaine irreproductibilité dans la mesure des limites relatives au deuxième domaine. Nous avons constaté que son minimum en fonction de la concentration se trouve au voisinage de 7 à 8 % en hydrocarbure. Ceci traduit le fait que le deuxième domaine est particulièrement favorisé par les hautes concentrations en oxygène et que le mécanisme chimique correspondant doit être celui d'une oxydation très complète ne permettant pas en particulier l'accumulation importante de composés intermédiaires. Pour les concentrations inférieures à 1 %, la courbe n'a pas pu être continuée parce que les flammes deviennent de moins en moins nettes. Elle a probablement pour asymptote la droite représentant l'oxygène pur. Les deux points correspondant aux mélanges 66,66 % et 80 %, qui ne semblent pas correspondre à un deuxième domaine, ont été aussi placés sur cette isotherme.

3. ISOBARES

L'isobare 60 mm (fig. 19) et **l'isobare 80 mm** (fig. 20) comportent respectivement deux et trois flammes. Dans les deux cas, le domaine de la première est particulièrement agrandi aux basses concentrations en hydrocarbure. Ceci est conforme aux observations déjà faites sur le deuxième domaine de la première flamme.

L'isobare 100 mm (fig. 21) possède quatre flammes. Les domaines de flammes multiples ne sont plus limités aux hautes températures.

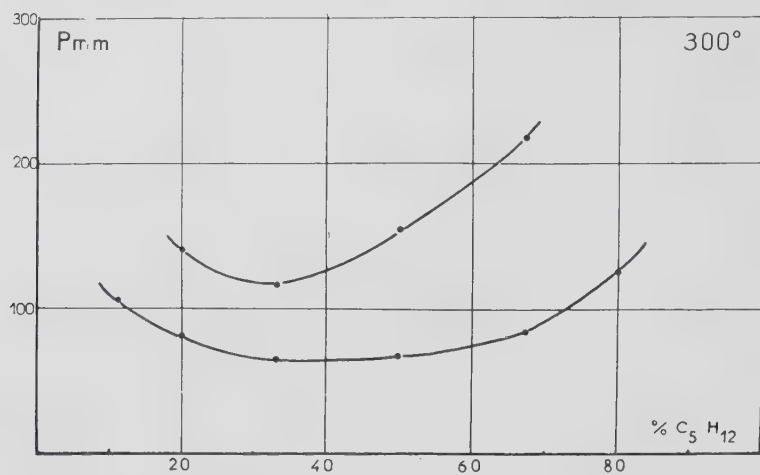


FIG. 14

FIG. 15.

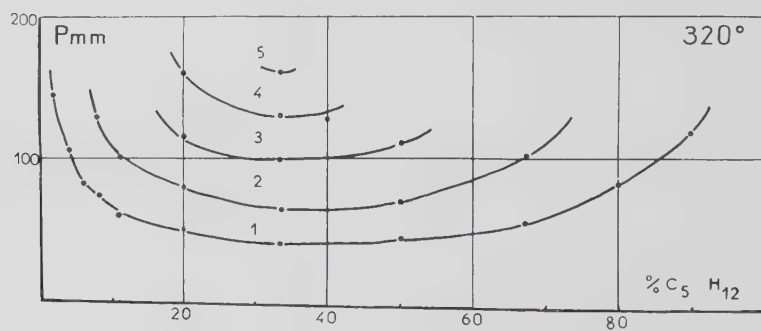
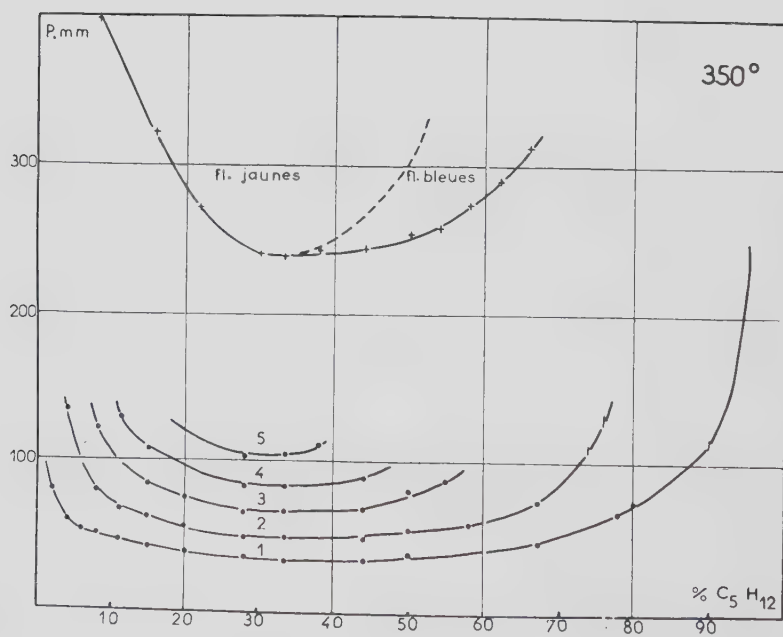


FIG. 16.



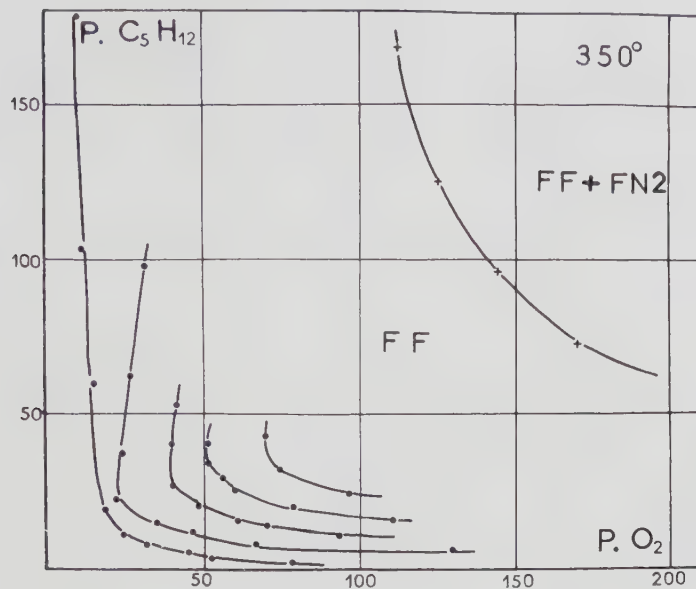


FIG. 17.

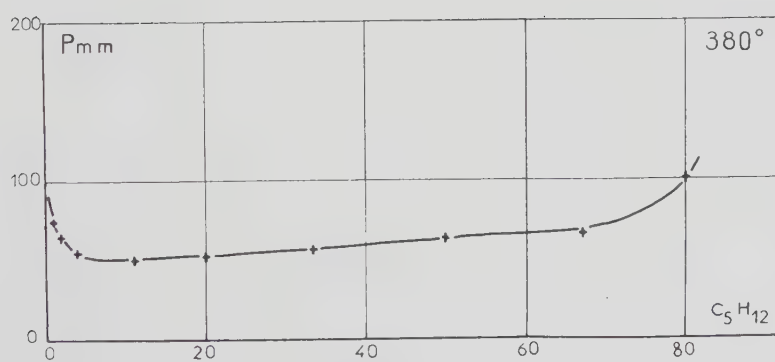


FIG. 18.

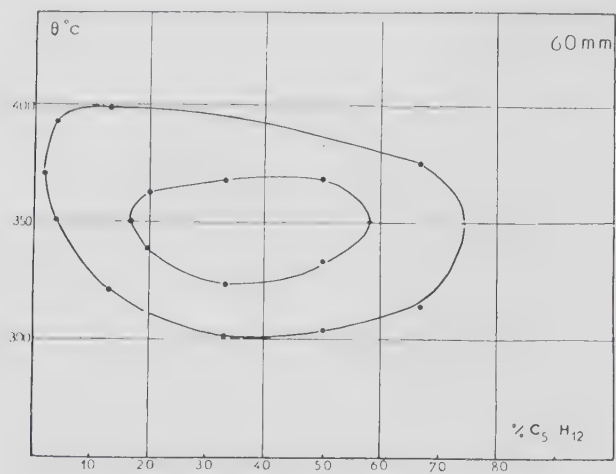


FIG. 19.

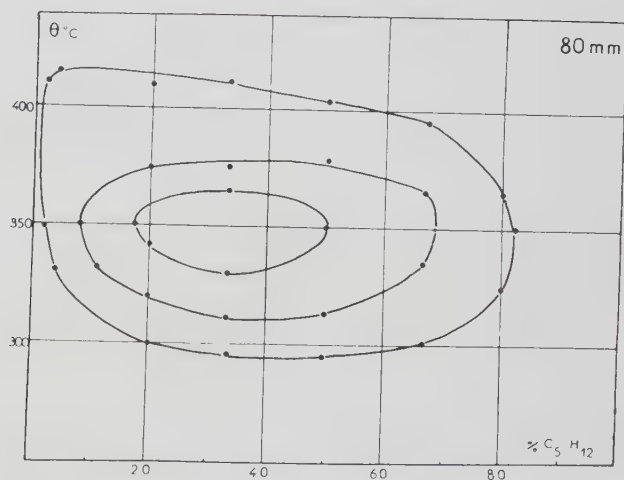


FIG. 20.

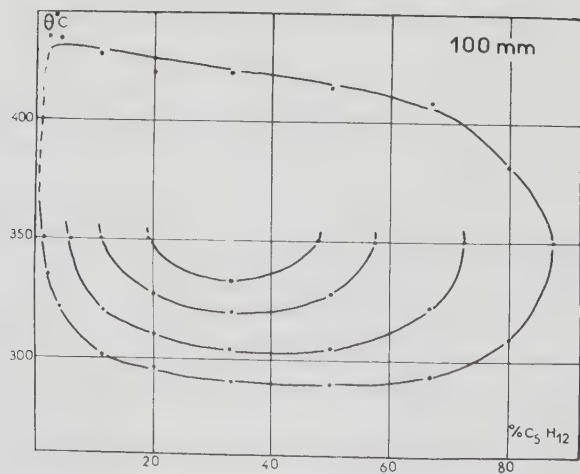


FIG. 21.

L'isobare 145 mm (fig. 22) ne présente plus de domaines fermés, tout au moins pour des températures inférieures à 400° C.

L'isobare 200 mm (fig. 23) dans laquelle nous n'avons pas représenté les zones de flammes multiples, pratiquement impossibles à obtenir, montre que la température d'inflammation varie peu avec la concentration dans un grand intervalle. Dans l'ignorance où nous étions, au moment de cette étude, de l'endroit où se trouvait la zone d'inflammation en deux stades, nous avons préféré ne pas étudier à cette pression les mélanges voisins du stoechiométrique.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION LENTE

La réaction lente commence à se manifester pour les hydrocarbures vers 150° et se développe d'une manière continue jusqu'à la limite basse température des flammes froides entre 270° et 350° C. (suivant la pression et la concentration). A haute pression, la limite correspondante, extrêmement importante au point de vue des applications, est, en réalité, encore la limite de la flamme froide, puisque celle-ci, même si on ne la voit pas distinctement, précède toujours la flamme normale de deuxième stade.

Nous n'avons pas fait une étude systématique de la réaction lente à basse température en fonction des paramètres, mais simplement constaté certains faits.

Étude au voisinage de la limite d'inflammation.

Dans l'introduction de ce travail nous avons montré que la disparition d'une flamme par abaissement de température ou de pression était toujours suivie d'une réaction lente et qu'inversement une réaction lente se transforme spontanément en flamme à partir d'une certaine vitesse critique dépendant des conditions expérimentales. La variation de pression de cette réaction en fonction du temps a, en général, la forme classique en « S » (fig. 25, 265 mm, 276°). Mais ceci n'est qu'une première approximation. Nous allons voir qu'en réalité la question est plus complexe.

Étude d'une isotherme.

Si nous examinons une isotherme assez voisine du domaine de flamme froide, nous constatons que peu à peu, en élevant la pression, il apparaît un léger accident vers la fin de la réaction qui n'est plus tout à fait en « S ». La vitesse globale relative à la variation de pression, c'est-à-dire sa dérivée, passe ainsi par deux maximums facilement visibles à partir d'une pression de 190 mm et encore observés à 500 mm.

Étude d'une isobare.

L'étude d'une isobare à haute pression (265 mm) va nous apporter certains éclaircissements (fig. 25). A 270° C, l'accident est nettement marqué. La pente correspondant à la deuxième partie de la réaction est plus importante que celle de la première. Quand la température s'élève, les deux vitesses augmentent mais la variation de la première est plus rapide. Il est clair que l'énergie d'activation du premier phénomène est plus importante que celle du second. Il arrive un moment où, juste au voisinage de la limite des flammes froides et de deuxième stade, les pentes deviennent tellement proches qu'elles se confondent (276° C). Les maximums de vitesse sont ainsi pratiquement superposés. Ce deuxième phénomène qui vient perturber le premier en fin de réaction

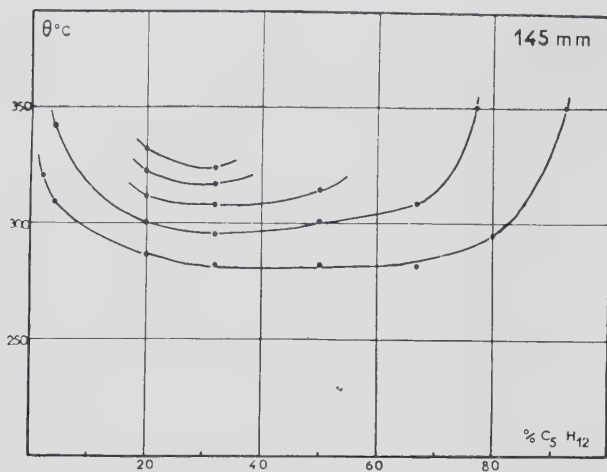


FIG. 22.

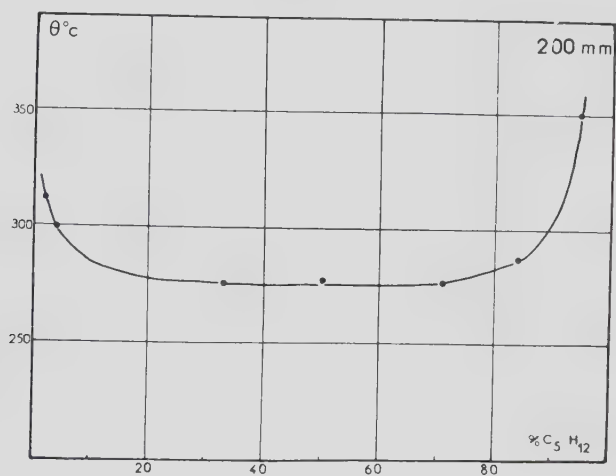


FIG. 23.

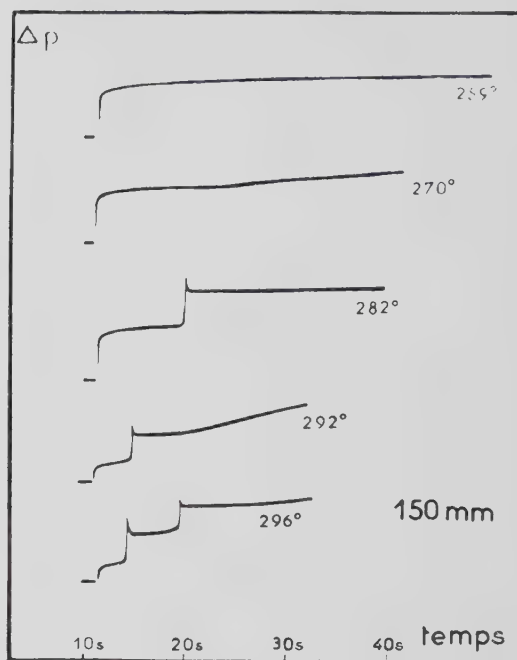


FIG. 24.

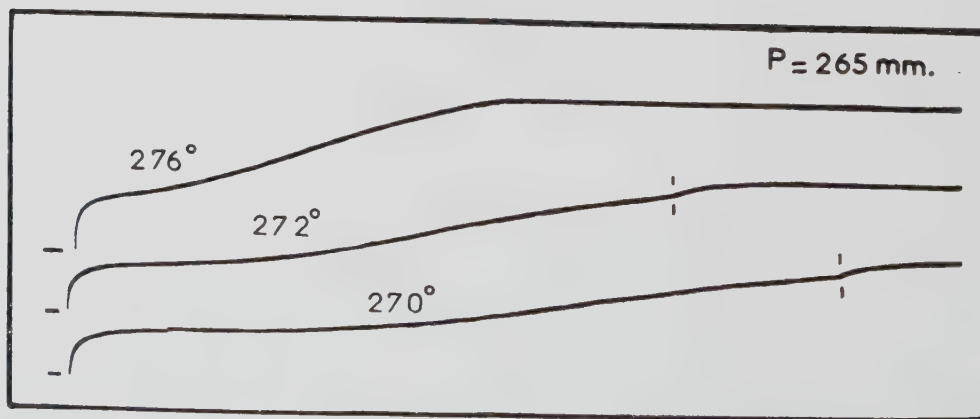


FIG. 25.

est peut-être la réaction lente conduisant à la flamme de deuxième stade. Il est donc possible de parler d'une certaine localisation des mécanismes le long de la courbe de réaction lente en fonction du temps. Les deux maximums de vitesse, à partir du moment où ils sont très rapprochés, se transformeraient respectivement en flamme froide et flamme de deuxième stade. Nous avons déjà dit que la période d'induction qui sépare ces deux explosions est extrêmement faible à basse température. Ceci est donc bien en accord avec notre hypothèse et les constatations précédentes. Il y aurait ainsi continuité entre les deux groupes de deux phénomènes se trouvant de part et d'autre de la limite. Un autre argument est donné par l'étude du mélange 80 %. Suffisamment éloigné du domaine d'inflammation en deux stades, ce mélange ne présente plus d'accident à une pression de 300 mm.

Étude du début de la réaction.

Suivant la température à laquelle est porté le mélange, la réaction se comporte de plusieurs manières. A haute température, c'est-à-dire au voisinage de la limite de flamme froide, la courbe en « S » s'amorce dès le début de l'introduction du mélange par une légère et régulière augmentation de pression. A une température un peu plus basse, il est facile de constater l'absence de toute variation de pression pendant un certain temps, avant que la courbe en « S » s'amorce. Enfin à une température encore plus basse qui dépend des différents paramètres, se produit d'abord une diminution de pression. Le maximum de vitesse correspondant à cette diminution est toujours très proche du début de la réaction. La diminution est ensuite suivie d'une augmentation de pression suivant la manière décrite précédemment. Le coefficient de température relatif à cette contraction est négatif puisque celle-ci diminue avec l'élévation de la température. Ceci s'explique bien si l'on pense que globalement pendant la période d'induction il y a superposition de deux séries de réactions qui ont tendance respectivement à diminuer et augmenter la pression. Le coefficient de température mesuré est une combinaison linéaire de deux coefficients positifs. Leur résultante peut très bien être négative. C'est donc uniquement quand les deux effets se compensent au point de vue pression qu'il semble ne rien se passer pendant une grande partie de la période d'induction. Ce phénomène n'est visible en général que dans un intervalle de température très court, de 245 à 255° C environ pour le mélange 33,33 %. Pour un mélange riche en hydrocarbure, par exemple 80 %, la contraction est plus importante que pour le mélange 33,33 %. Elle se produit encore à 260° alors que, dans le cas précédent, l'augmentation de pression est immédiate à cette température.

Nous n'avons pas envisagé dans ce paragraphe les variations de la période d'induction. Cette étude sera faite plus loin. Nous voulons simplement insister sur le fait qu'aux basses températures, la période d'induction relative au maximum de vitesse de l'augmentation de pression devient tellement longue (de l'ordre de plusieurs heures) que pratiquement on n'observe plus que la contraction. Il est peut-être possible alors de faire la jonction entre les études faites en phase gazeuse et celles en phase liquide. En effet MOUREU, DUFRAISE et CHAUX (37) en travaillant à 160° en phase liquide sous atmosphère d'oxygène ont pu mesurer la vitesse d'oxydation par l'intermédiaire de la diminution de pression. Cette vitesse exactement comme la contraction en phase gazeuse est maximum très près du début de la réaction puis elle diminue régulièrement.

Étude de la réaction lente aux très faibles pressions.

Cette étude est extrêmement importante pour l'établissement des lois qui régissent les mécanismes d'oxydation. Il s'agit de savoir si l'oxydation est, ou non, complètement arrêtée en dessous d'une certaine pression. Nous avons étudié à quatre températures, 390°, 346°, 305° et 286° C, ce que devient le maximum de vitesse de la réaction lente quand on abaisse la pression. Nous avons ainsi pu tracer une courbe correspondant à sa disparition (courbe inférieure) (fig. 9). Cette courbe se relève rapi-

dement du côté haute température. A basse température, elle s'incurve plus lentement. Nous ne l'avons pas continuée en dessous de 280° étant donné la trop grande lenteur de la réaction et la faible variation de pression correspondante. **La disparition de la réaction se produit toujours pour une valeur finie de la période d'induction.** Il ne nous est pas possible d'attacher un grand intérêt à cette limite car elle dépend en particulier de la sensibilité du manomètre différentiel et du volume du réacteur. Nous avons voulu, dans cette détermination, éviter la possibilité de réactions parasites en augmentant les temps de pompage jusqu'à une demi-heure et en travaillant avec un très bon vide. Le problème reste donc entier. Nous ne pouvons absolument pas savoir si la réaction lente est complètement bloquée à partir d'une certaine pression par une inhibition hétérogène de la paroi. Mais il est certain que, si cette pression existe, elle doit être extrêmement faible, dans tous les cas, inférieure à notre courbe limite. Nous pensons que l'inhibition par la paroi ne doit pas se traduire par une disparition de la réaction, mais plutôt par une augmentation de la période d'induction ; celle-ci deviendrait infinie pour une pression nulle. C'est ce que semblent prouver les résultats du chapitre suivant.

III. ÉTUDE DES PÉRIODES D'INDUCTION

Nous avons surtout étudié le mélange 1-2 que nous considérons toujours comme le plus typique pour les raisons suivantes :

- il possède le nombre maximum de flammes,
- les deux domaines γ sont bien marqués,
- les différents domaines ont le maximum d'extension,
- l'inflammation en deux stades γ est particulièrement facile à étudier.

Pour les réactions lentes nous avons, comme WALSH, convenu d'appeler période d'induction l'intervalle de temps qui sépare l'introduction des gaz du maximum de vitesse, c'est-à-dire le point d'inflexion de la courbe des enregistrements de pression. Les flammes multiples sont en général moins bien marquées que la première. Nous avons alors, comme pour la réaction lente, utilisé simplement leurs points d'inflexion. Pour toutes les flammes, les périodes d'induction sont comptées à partir de l'introduction du mélange dans le réacteur.

Étude des isothermes.

Nous avons tracé les isothermes $289, 297, 306, 315, 325, 334, 342$ et 350° C (fig. 26 à 32). Sur les courbes indiquant les périodes d'induction des différentes flammes en fonction de la pression nous avons représenté par une flèche la limite approximative du domaine d'inflammation froide. Il n'y a pas de discontinuité au passage de cette limite. La réaction lente peut être suivie dans un grand intervalle de pression. Nous n'avons pas toutefois poussé les mesures jusqu'aux pressions minima déterminées dans le chapitre précédent par d'autres séries de mesures. Les différentes courbes indiquent nettement que, dans ces conditions, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'asymptotes à basse pression. Par contre, aux hautes pressions, la période d'induction de chacune des flammes multiples semble tendre vers une limite et donc ne plus varier avec la pression. Ceci est particulièrement net pour la première flamme.

Étude des isobares.

Nous avons simplement représenté l'isobare 119 mm (fig. 33). On voit sur ce diagramme que les périodes d'induction des flammes multiples ne varient que très peu avec la température quand celle-ci est assez élevée. La période d'induction de la première flamme diminue suffisamment pour que

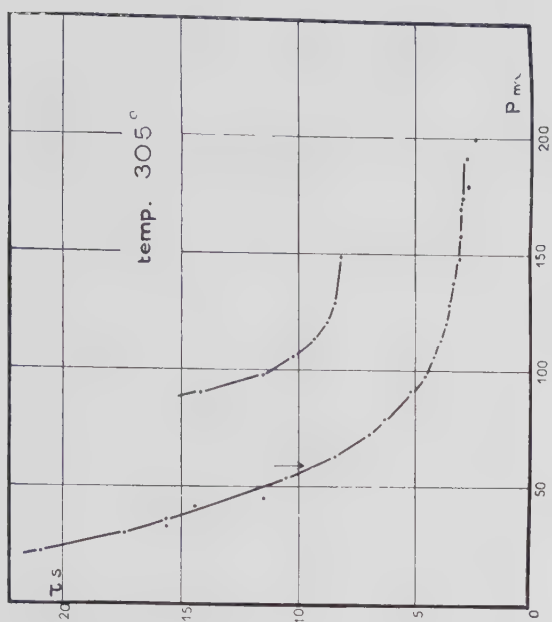


FIG. 27.

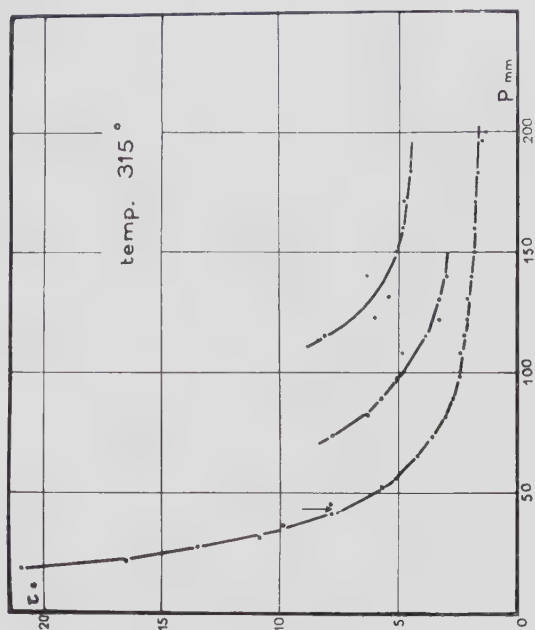


FIG. 28.

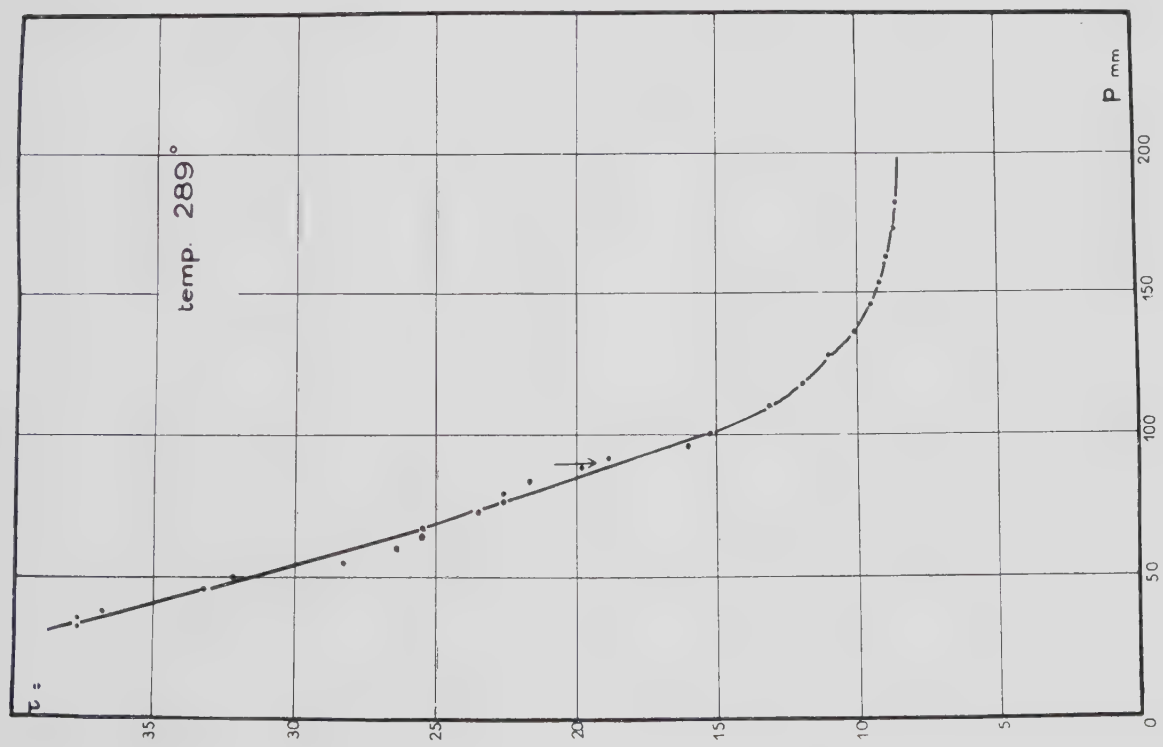


FIG. 26.

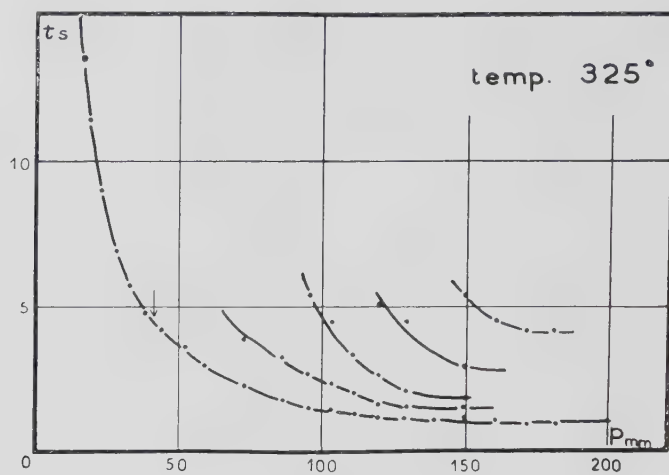


FIG. 29.

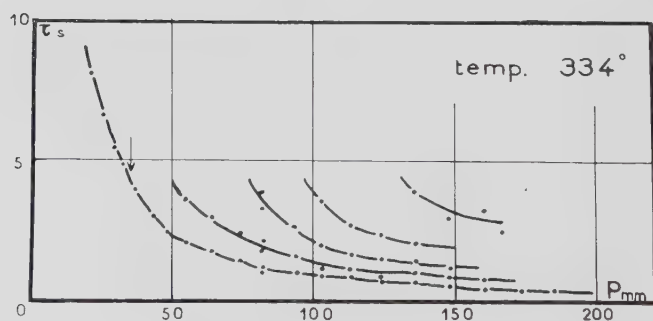


FIG. 30.

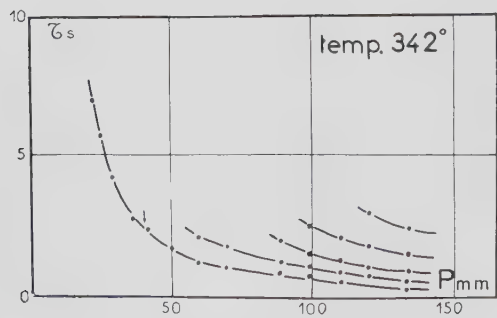


FIG. 31.

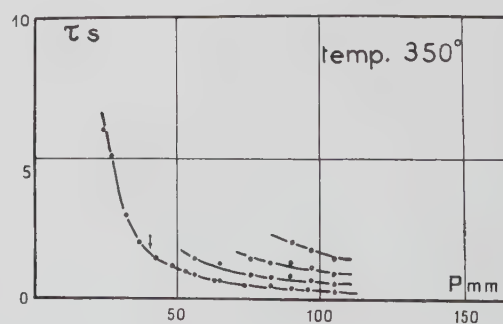


FIG. 32.

cette flamme ait lieu, aux environs de 400°C , avant la fermeture du robinet et que, par conséquent, elle disparaisse de l'enregistrement. Mais à ce moment il y a déjà bien longtemps que les flammes multiples ont fondu dans la réaction lente qui se superpose à l'ensemble. L'intervalle de temps qui sépare les points d'inflexion de deux flammes successives, ne varie pratiquement plus à partir d'une certaine température. Ce phénomène peut être mieux mis en évidence en portant sur un diagramme le logarithme du retard τ en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous représentons ainsi (fig. 34) des diagrammes obtenus à 90, 95, 100 et 119 mm. L'existence d'une brisure dans les courbes relatives aux flammes multiples indique qu'à haute température, leur mécanisme se modifie. Le coefficient de température est notablement plus faible et ne varie plus d'une flamme à l'autre, alors qu'à basse température, il augmente régulièrement dans le même sens que le numéro d'ordre de la flamme. La température à laquelle se produit la brisure est la même pour toutes les flammes. Elle varie avec la pression. La première flamme ne présente pas ce phénomène, car la courbe correspondante est une droite à peu près parfaite. Nous avons obtenu les mêmes résultats avec le mélange 1-4 (fig. 35) et aussi le mélange 1-1 (non représenté). En prenant l'intervalle $\Delta\tau$ entre les flammes au lieu de τ , il est facile de constater que le coefficient de température est nul du côté haute température de la brisure. Ceci n'est qu'une traduction du fait que l'intervalle entre les flammes multiples ne varie pratiquement pas avec la température à haute température. Nous essaierons dans le chapitre consacré aux deux domaines de flammes froides de montrer qu'il existe probablement un lien entre l'existence de ces brisures et celle du deuxième domaine.

Période d'induction dans le domaine d'inflammation en deux stades.

Nous avons déterminé visuellement la période d'induction des flammes de second stade le long de leur limite. Elle est pratiquement confondue avec celle de la flamme froide qui la précède jusqu'à 330°C . Peu à peu l'intervalle de temps entre les deux flammes augmente. A 370°C , la flamme froide est immédiate. A ce moment, la période d'induction de la seconde flamme est inférieure à une seconde. Après être passée par un minimum à 400°C , elle commence à croître régulièrement. Elle est de trois secondes à 460°C . L'existence de ce minimum a été signalé par CHAMBERLAIN et TOWNEND (38) pour une température de 410°C . Nous avons déterminé les périodes d'induction des flammes de deuxième stade à basse température jusqu'à une pression de 500 mm. Dans ce domaine, nous l'avons déjà dit, il est possible d'attribuer aux flammes froides les périodes d'induction des flammes de deuxième stade. Nous avons pu ainsi tracer (fig. 36) un réseau d'isochrones des flammes froides et de leur réaction lente depuis 20 mm jusqu'à 500 mm. Nos résultats, en ce qui concerne les hautes pressions, sont en accord avec ceux de STERN, KRAVETZ et SOKOLIK (39) : la période d'induction des flammes froides ne varie qu'extrêmement peu avec la pression si celle-ci est assez élevée. L'isobare 200 mm (fig. 37) représente donc une courbe qui ne peut être que très peu modifiée par l'élévation de la pression.

IV. FORME DES ENREGISTREMENTS, IMPORTANCE DES FLAMMES FROIDES ET VARIATION DE PRESSION CORRESPONDANTE

Dans un même enregistrement, toutes les flammes ne sont pas identiques. Les deux premières, dans la zone où elles existent seules, sont bien comparables (fig. 24, 296°), mais l'élévation de la température du réacteur fait diminuer plus rapidement l'importance des flammes multiples que celle de la première. Celles-ci n'ont alors d'importance qu'au voisinage de leur propre limite. Dans les domaines de trois, quatre et cinq flammes on peut constater, en un point donné du diagramme, une décroissance depuis la dernière flamme qui est la plus proche de sa limite jusqu'à la seconde qui en

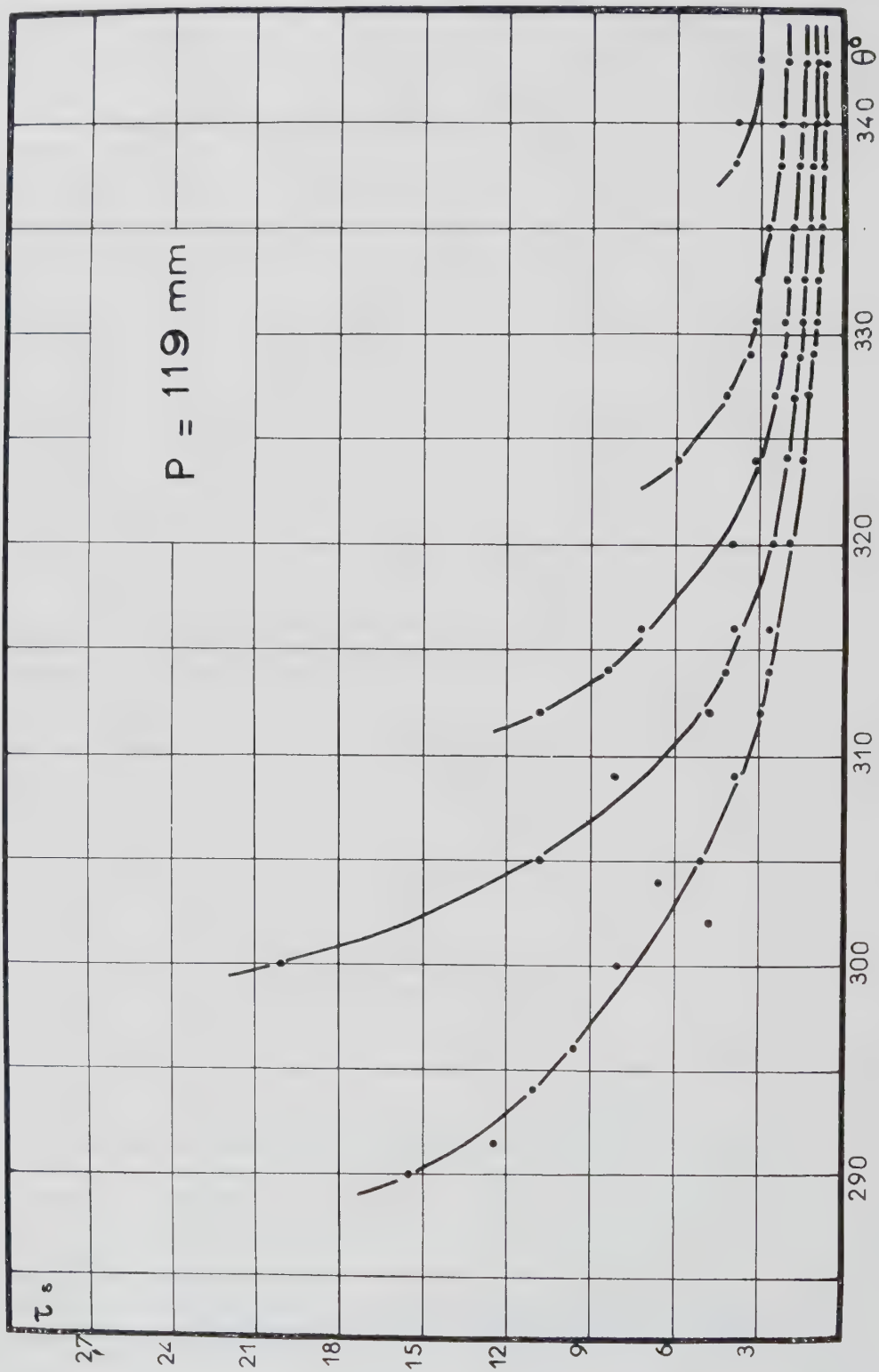


Fig. 33.

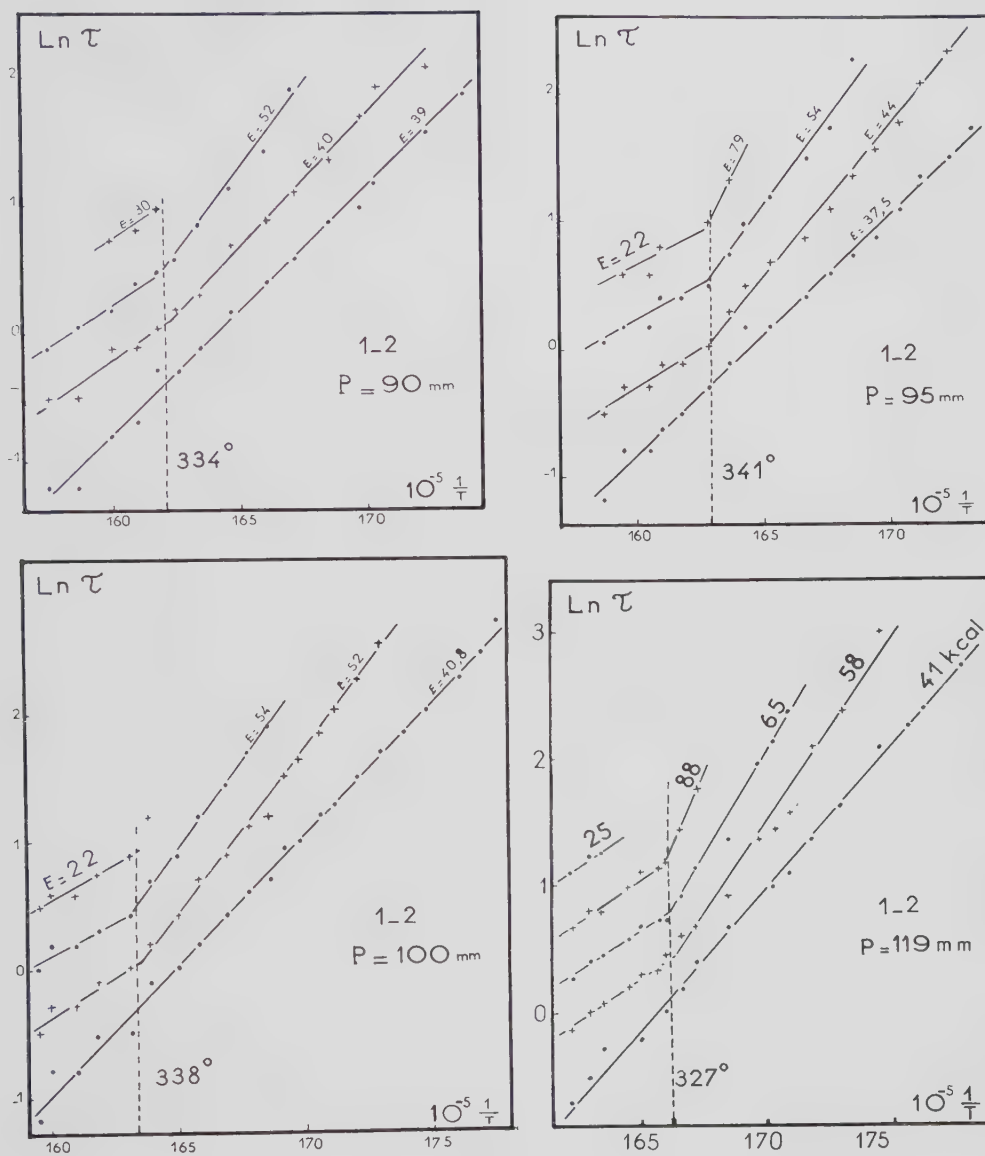


FIG. 34.

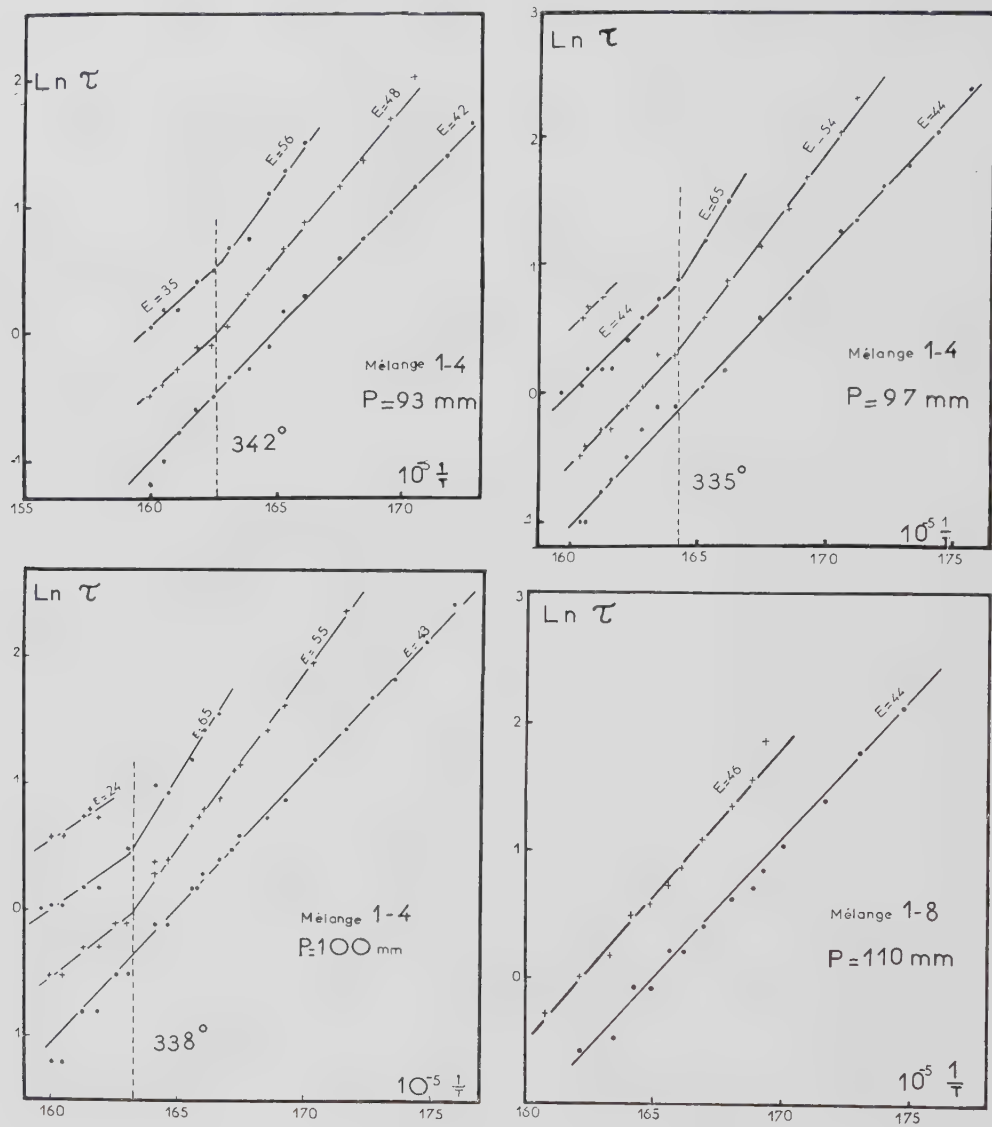


FIG. 35.

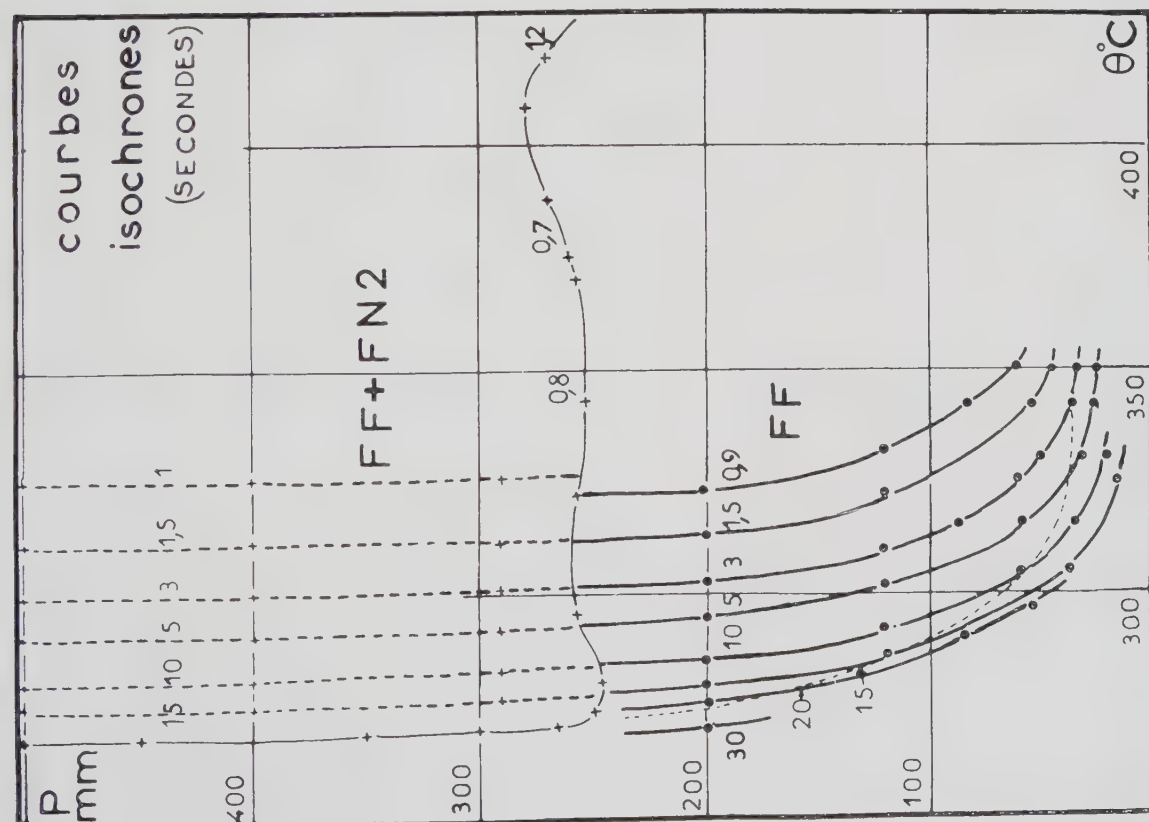


FIG. 36.

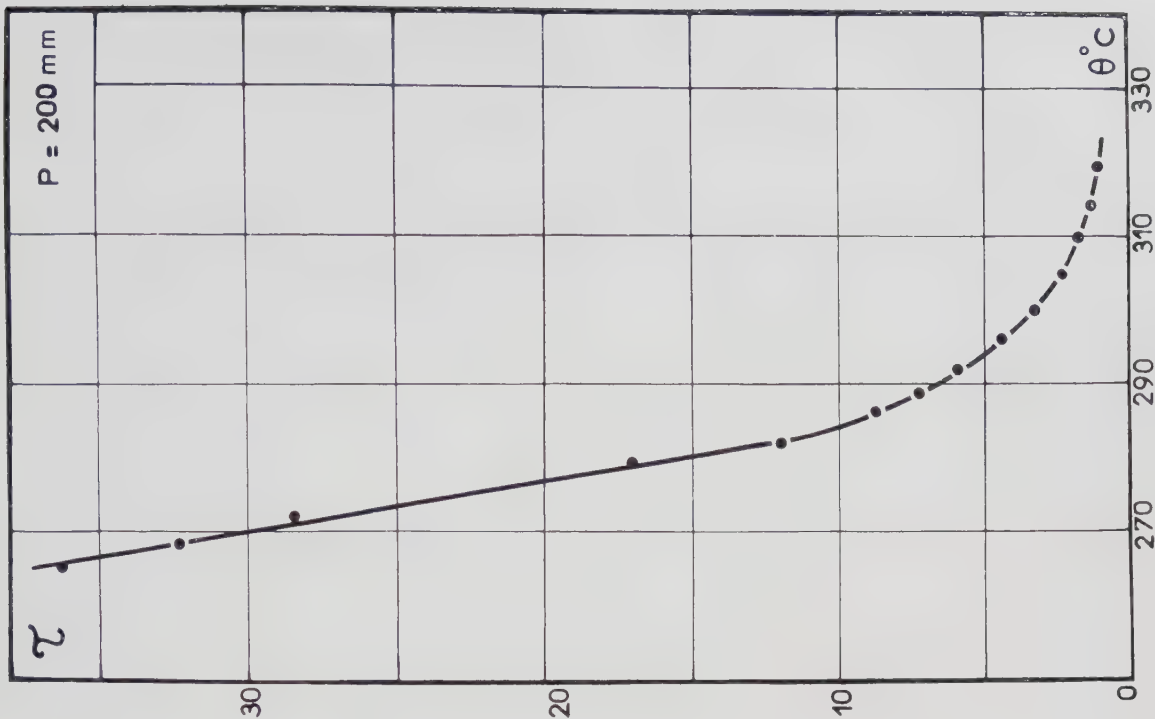


FIG. 37.

est la plus éloignée. Ainsi, après la première, très différente des autres, c'est toujours la dernière flamme qui est la plus marquée. La figure 40, 338°, représente un tel enregistrement dans la zone de cinq flammes. Nous étudierons dans le chapitre relatif à la multiplicité des flammes froides certaines hypothèses pouvant relier nos résultats à ceux déjà connus. Il est possible dès maintenant de dire que ce sont probablement certains produits, accumulés par le début de la réaction et en particulier par la première flamme, qui perturbent les flammes suivantes. Et c'est la diminution de la concentration de ces produits avec le temps qui permet aux dernières flammes de redevenir plus intenses.

Cette observation importante, parce qu'elle apporte de nouveaux faits au dossier de la multiplicité, n'a pas encore été réalisée dans le cas d'autres hydrocarbures. Nous pensons pourtant que ce phénomène doit être assez général.

La figure 38 représente, pour l'isobare 120 mm et en fonction de la température, la variation de pression totale correspondant à la fin de la réaction ΔP_{∞} , et les variations de pression ΔP_1 , ΔP_2 , ΔP_3 mesurées immédiatement après chacune des trois premières flammes. Il est facile de voir que l'apparition de chaque nouvelle flamme correspond à une augmentation de la pression finale et donc de la quantité de matière ayant réagi. Mais cette augmentation devient rapidement moins importante quand la température initiale du réacteur augmente. L'action inhibitrice de la température sur chacune des trois premières flammes est aussi nettement marquée. Si les mesures avaient été possibles à haute température, on aurait pu constater que les variations de pression des flammes multiples deviennent très rapidement négligeables par rapport à celle de la première comme il en est de leur importance.

La figure 39 représente la variation de pression totale correspondant à la fin de la réaction ΔP_{∞} , en fonction de la pression d'une inflammation en deux stades. Ce diagramme indique en particulier que les flammes du second stade ont une importance qui varie avec la pression beaucoup plus rapidement que celle des flammes froides. Nous avons choisi pour faire cette étude la température de 344° et la concentration de 55 % parce que c'est uniquement dans leur voisinage immédiat que les conditions requises sont réunies pour effectuer les enregistrements d'une inflammation en deux stades :

— Nécessité d'une flamme froide non disparue dans l'introduction. Ceci implique une température assez basse.

— Nécessité d'une flamme de deuxième stade suffisamment éloignée de la flamme froide pour que leurs deux enregistrements ne se superposent pas. Ceci implique une température la plus élevée possible.

— Nécessité d'une flamme de deuxième stade d'importance comparable à celle de la flamme froide pour pouvoir être enregistrée en même temps avec la même jauge. Ceci implique une concentration en hydrocarbure assez grande.

La figure 40, B, représente un enregistrement d'une inflammation en deux stades à la pression de 288 mm.

V. PERTURBATION HOMOGÈNE DES LIMITES

Un certain nombre de produits intermédiaires s'accumulent pendant la combustion des hydrocarbures. Ils peuvent avoir un rôle important dans la réaction explosive et, dans ce cas, être liés d'une manière plus ou moins spécifique à certaines limites. En effet, si on constate une action spécifique sur une limite, on peut penser que l'addition du produit ne fait qu'amplifier un effet existant préalablement dans la réaction.

Nous avons étudié systématiquement l'influence de l'eau oxygénée, du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sur les limites du mélange 1-2. Comme la combustion des aldéhydes supérieurs est très

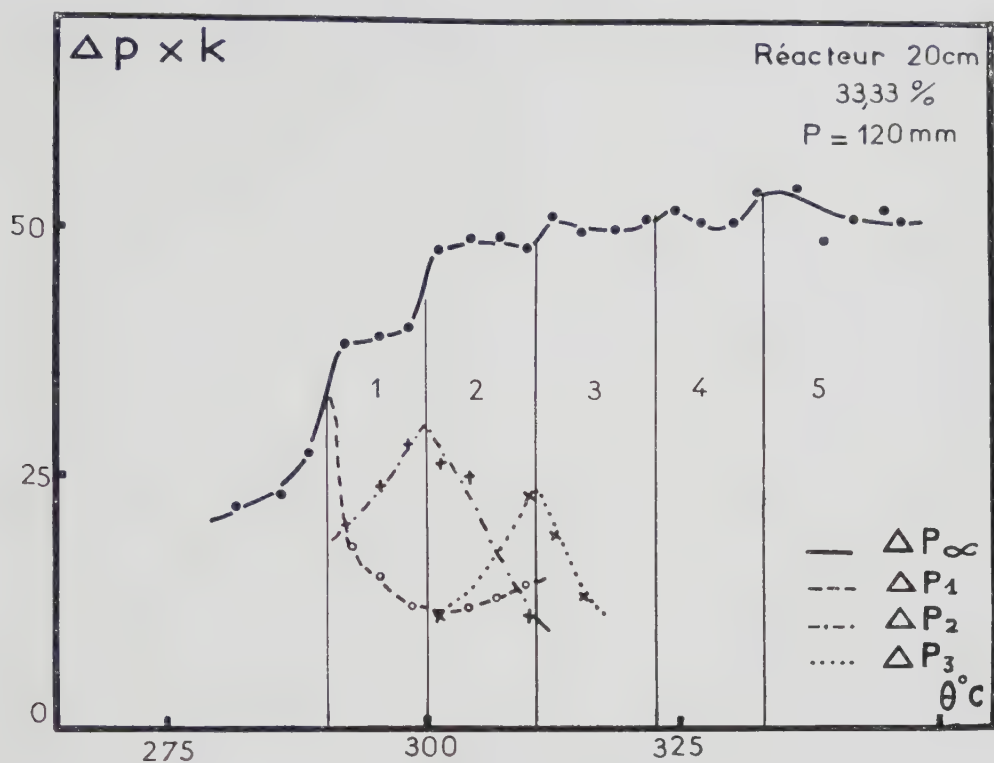


FIG. 38.

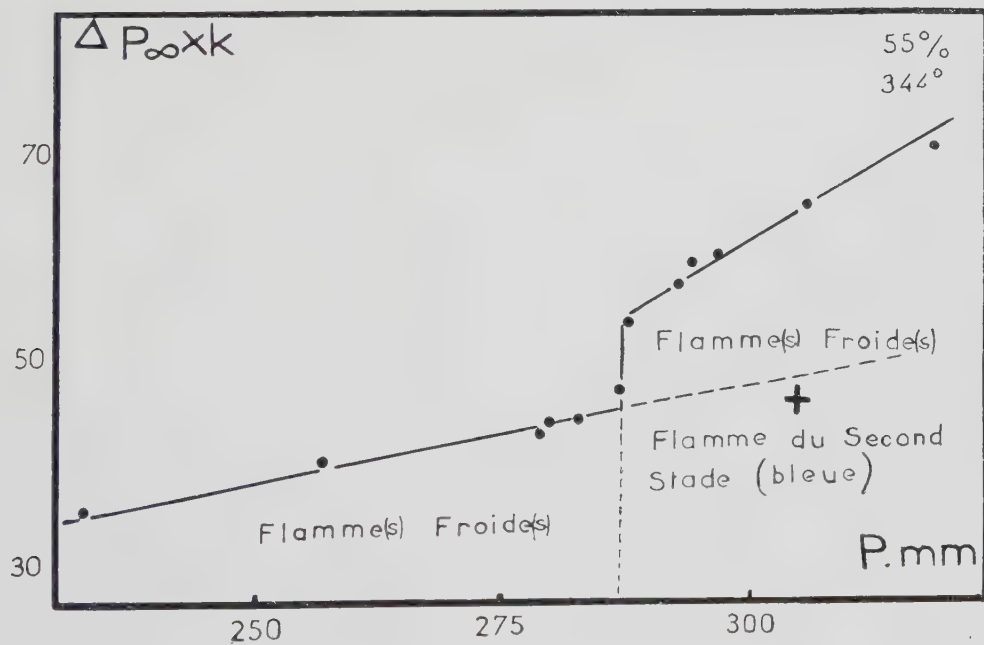


FIG. 39.

semblable à celle de l'acétaldéhyde (d'après COMBE, NICLAUSE et LETORT) (40), nous pensons qu'il doit y avoir très peu de différence entre l'action de l'un et celle des autres.

Préparés suivant les méthodes décrites dans le paragraphe précédent, ces corps sont introduits à une certaine pression dans un ballon préalablement vidé puis on complète avec le mélange 1-2 de façon à obtenir la concentration convenable.

Étude de l'eau oxygénée.

En ajoutant le mélange 1-2 (sous 100 ou 300 mm de pression), à de l'eau oxygénée (sous 1,5 mm de pression), on obtient des concentrations de 0,5 et 1,5 % en H_2O_2 .

La stabilité de l'ensemble est assez grande puisque les mêmes actions spécifiques se constatent encore au bout de plusieurs jours.

Influence sur les flammes froides.

A la concentration de 1,5 %, l'influence de l'eau oxygénée est pratiquement nulle sur les limites des lobes de basse et de haute température. Il semble donc que l'eau oxygénée soit un produit secondaire ne participant pas à l'explosion. A la température des flammes froides, sa décomposition n'est pas immédiate. Si elle l'était, son action serait nulle sur toutes les limites, et nous verrons que ceci n'est pas le cas pour l'inflammation en deux stades.

Influence sur l'inflammation en deux stades.

A la concentration de 0,5 %, l'eau oxygénée relève nettement les limites entre 380° et 420° C (fig. 42). La reproductibilité est mauvaise et les points expérimentaux se trouvent répartis à l'intérieur d'une certaine zone. Cette inhibition porte uniquement sur la flamme de deuxième stade puisque, dans les mêmes conditions de température, l'action sur les flammes froides est nulle. Comme l'analyse indique la présence de l'eau oxygénée dans les produits de la flamme froide, on peut donc dire que c'est elle qui, au moins partiellement, est la cause du relèvement de la limite au voisinage de 400° C.

Étude de l'acétaldéhyde.

Nous avons employé uniquement un mélange composé de 6 % d'acétaldéhyde par rapport au mélange total, ce qui représente environ 20 % par rapport au pentane.

Influence sur les flammes froides.

L'addition de l'acétaldéhyde à cette concentration diminue de 30 % environ les périodes d'induction de toutes les flammes. Ce phénomène a d'ailleurs été observé de nombreuses fois, mais uniquement pour la première flamme froide (voir par exemple NEUMANN et DOBRINSKAYA) (41).

L'intensité des différentes flammes est nettement renforcée, l'ordre d'importance n'étant pas modifié. Les limites des flammes multiples sont d'autant plus relevées que leur numéro d'ordre est plus grand. Mais l'action sur la première est pratiquement nulle.

Influence sur l'inflammation en deux stades.

L'addition de 6 % d'acétaldéhyde (fig. 42) abaisse en moyenne de 40 mm la limite de l'inflammation en deux stades de 270° à 350°. A partir de 350°, l'influence diminue pour devenir pratiquement nulle

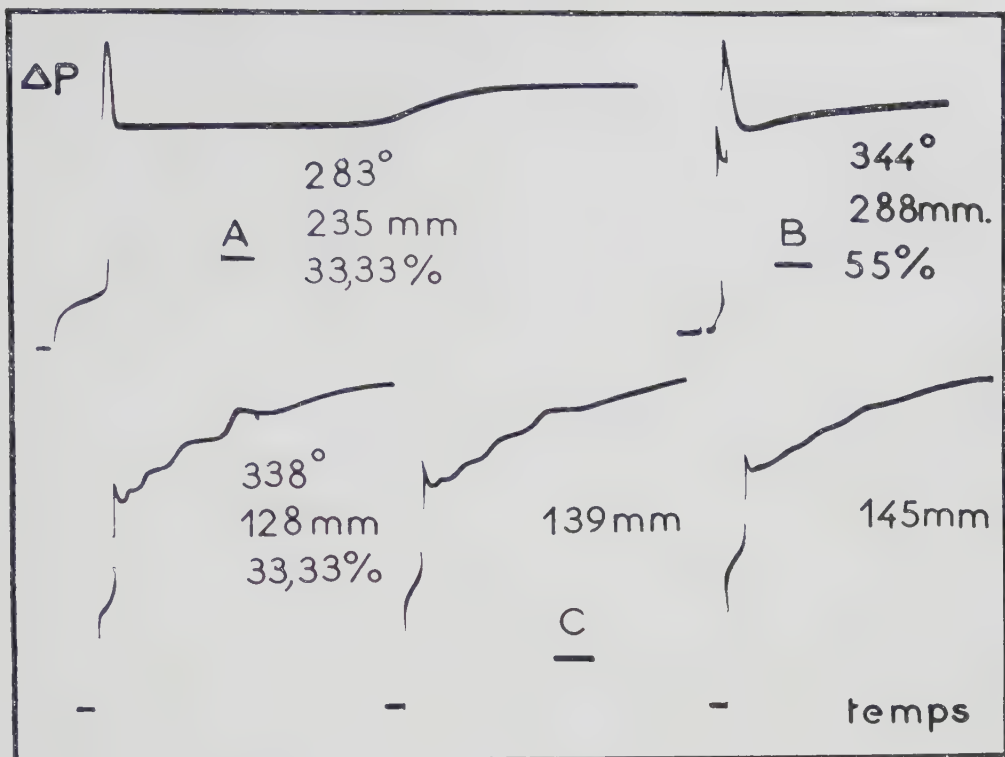


FIG. 40.

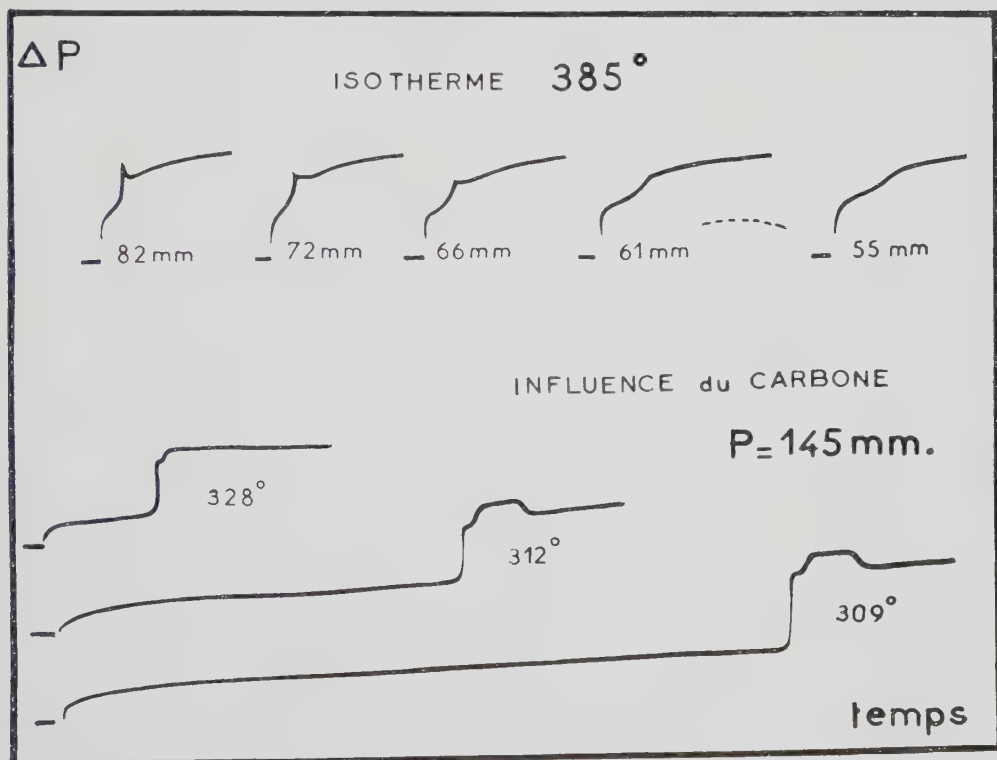


FIG. 41.

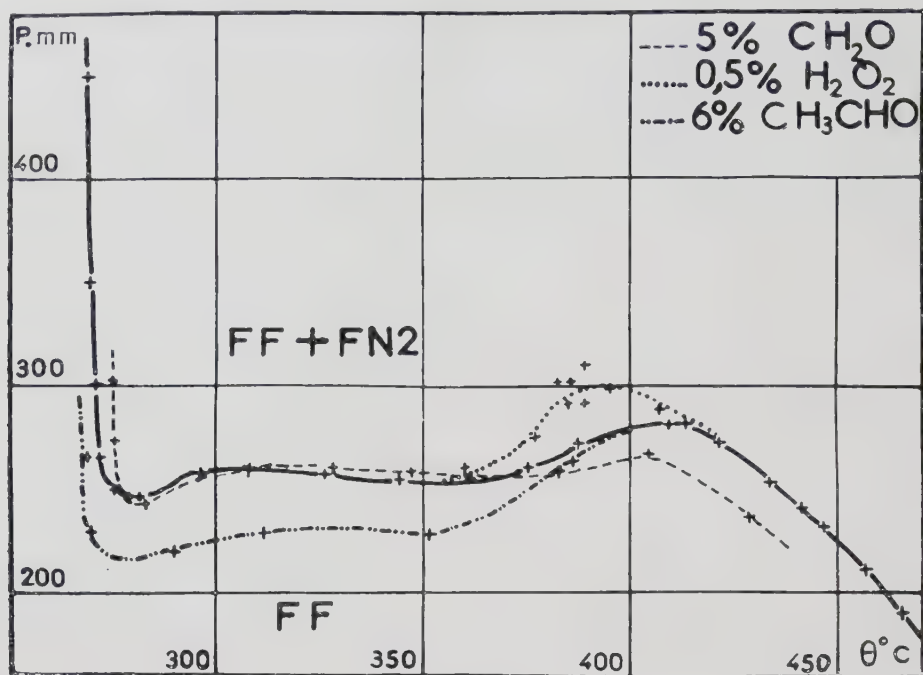


FIG. 42.

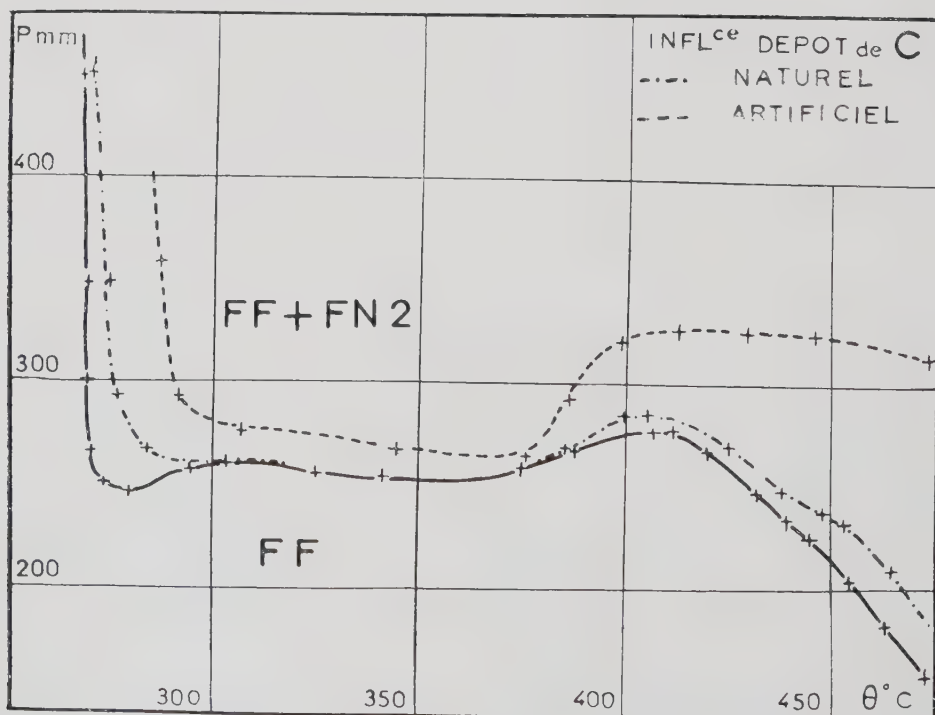


FIG. 43.

à 390°. Le rôle important des aldéhydes supérieurs dans l'inflammation normale de deuxième stade correspondant aux deux premiers minima est ainsi confirmée. A haute température, par contre, il paraît être extrêmement secondaire.

Une concentration relativement importante en aldéhyde est nécessaire pour obtenir un effet appréciable. Ceci est bien en accord avec le fait que la perturbation du mélange initial par les produits de la flamme froide doit être suffisamment importante pour qu'il y ait inflammation normale.

Étude du formaldéhyde.

En ajoutant au formaldéhyde (sous 250 mm de pression), le mélange 1-2 de façon à compléter jusqu'à la pression de 500 mm, on obtient un mélange à 5 % de formaldéhyde. Alors évidemment les concentrations en pentane et oxygène sont légèrement abaissées.

Influence sur les flammes froides.

Le formaldéhyde à la concentration de 5 % relève la limite de la première flamme vers les hautes pressions d'environ 15 mm et les hautes températures de 7°. Son action est à peu près identique sur les deux lobes. Elle paraît ainsi plus faible que pour les flammes froides de l'éther où 1 % de RCHO a une action assez importante (CHAMBERLAIN et WALSH) (42).

Influence sur l'inflammation en deux stades (fig. 42).

A la concentration de 5 %, la limite de basse température (270°) qui est en même temps celle de la flamme froide, est relevée de 7 à 8°. De 280 à 380°, elle est légèrement modifiée. A partir de 390°, l'abaissement est très net. On en déduit que le formaldéhyde joue un rôle important dans la flamme de second stade à haute température et donc dans la flamme normale en un stade qui la prolonge aux températures plus élevées.

Conclusion.

La perturbation apportée par les flammes froides au mélange initial rendant possible l'inflammation de deuxième stade est ainsi probablement liée aux aldéhydes que l'analyse détecte en quantité importante. A basse température, ce sont les aldéhydes supérieurs. A haute température, c'est le formaldéhyde. Ceci est bien en accord avec leur stabilité relative à l'oxydation. L'eau oxygénée n'a probablement qu'un rôle secondaire. Comme ses effets sont opposés à ceux du formaldéhyde sur la limite de l'inflammation de deuxième stade, on peut penser que ces deux corps exercent l'un sur l'autre une interaction qu'il faudrait préciser. On sait déjà que dans les produits de la réaction on les trouve condensés sous forme d'hydroxyperoxydes. L'eau oxygénée et le formaldéhyde jouent ainsi un rôle dans tout mécanisme de flamme froide du côté haute température et doivent être pris en considération dans toute théorie liée au second domaine.

VI. PERTURBATION HÉTÉROGÈNE DES LIMITES

Les flammes jaunes de deuxième stade déposent du carbone en quantité assez importante sur les parois du réacteur. C'est l'action de ce dépôt sur les différentes limites que nous avons ainsi été conduit à étudier. Cette étude était aussi intéressante à faire parce qu'elle est liée au rôle du car-

bone dans le cognement des moteurs à allumage commandé. On sait que ce cognement est dû à une auto-inflammation parasite en deux stades des gaz dans le moteur.

Nous avons divisé notre travail en deux parties :

- Influence du dépôt « naturel », c'est-à-dire celui déposé par les flammes de deuxième stade.
- Influence d'un dépôt artificiel de noir de carbone.

Dépôt naturel.

Influence sur les flammes froides.

L'influence du dépôt de carbone est assez complexe puisqu'il adsorbe au moment de sa formation les produits de la flamme de deuxième stade. C'est probablement pour cette raison qu'un faible dépôt a plutôt tendance à abaisser les limites. Un dépôt plus important provenant de cinquante flammes de deuxième stade a une action hétérogène très importante. La flamme froide se présente dans tout le domaine sous forme d'un simple anneau très peu lumineux.

Influence sur l'inflammation en deux stades.

L'influence du dépôt naturel sur la limite de l'inflammation en deux stades varie beaucoup avec la température. Cela doit provenir du fait que les réactions chimiques principales liées aux différents lobes de cette limite se comportent d'une manière très différente vis-à-vis du carbone. Nous avons mis en évidence cette perturbation en comparant les courbes obtenues en présence d'un dépôt de carbone avec celles provenant d'un réacteur nettoyé après la détermination de chaque point (fig. 43).

Au-dessous de 300°, l'action n'est appréciable qu'à partir d'un dépôt important. La limite est déplacée vers les hautes températures. Ce déplacement diminue rapidement quand la pression s'élève. Il correspond à une perturbation de la flamme froide puisque cette limite est celle de la flamme froide.

Entre 300 et 390° nous n'avons pas observé de déplacement net même avec un dépôt obtenu avec quarante flammes de deuxième stade.

Au-dessus de 390°, le déplacement de la courbe est très sensible à l'action du carbone. Il y a donc là une action importante sur le mécanisme conduisant à la flamme de deuxième stade. La limite est relevée et cette action augmente avec la température.

La courbe indiquée précédemment dans l'étude du mélange 1-2 est ainsi modifiée par un peu de carbone. Toutes les autres courbes que nous avons tracées pour les études des perturbations homogènes, ont été obtenues en nettoyant le réacteur après la détermination de chaque point.

Dépôt artificiel.

Influence sur les flammes froides.

Le dépôt naturel complique beaucoup l'étude de l'action du carbone sur les différentes flammes. En employant un dépôt artificiel de noir de carbone H. A. F. Vulcan 3, nous avons voulu éviter l'accumulation, dans les parties froides de la canalisation conduisant au réacteur, de charbon plus ou moins accompagné de goudrons et éviter pour les flammes froides l'action de produits adsorbés provenant de la flamme de second stade. Nous introduisons le noir de carbone à l'aide d'un tube flexible sous forme de bouillie délayée avec de l'eau distillée. Il est ensuite réparti sur la paroi d'une manière homogène. Puis nous évaporons l'eau au four.

Avec un dépôt de 3 mg/cm² pour lequel les parois du réacteur sont encore transparentes sur une grande partie de leur surface, nous constatons dans le cas du mélange 1-2 :

- a) l'élévation du minimum du premier domaine jusqu'à 70 mm ;
- b) la disparition complète des flammes multiples.

Les mesures manométriques confirment l'étude visuelle. Dans tous les enregistrements, la flamme froide est suivie d'une réaction lente inhabituelle (fig. 41). Celle-ci consiste en une augmentation rapide et momentanée de pression. Il est probable que cette réaction est hétérogène et assez exothermique. Elle diminue en importance au fur et à mesure que la température s'élève. Il n'est pas possible de la relier à une déformation des flammes multiples, car elle suit toujours la première flamme froide même à basse température dans un domaine où celle-ci est normalement seule. Nous pensons que cette réaction doit consister en une oxydation hétérogène des produits formés par cette flamme. L'action catalytique du carbone favorise la réaction ainsi mise en évidence aux dépens des flammes multiples. Par contre, elle est uniquement inhibitrice sur la réaction conduisant à la première flamme.

Influence sur l'inflammation en deux stades.

L'influence d'un dépôt artificiel varie dans le même sens que celui du dépôt naturel. Nous pouvons constater sur la figure 43 :

- une action importante en dessous de 300°,
- un relèvement léger entre 300 et 380°,
- un relèvement très important à partir de 380°. A 450°, il atteint 110 mm de pression.

Ce dépôt est aussi de l'ordre de quelques milligrammes par centimètre carré. Nous n'avons pas à tenir compte de la combustion du carbone puisqu'elle ne se produit d'une manière appréciable qu'à partir de 550° (d'après M. NEBEL et CRAMES) (43).

Conclusion.

Les dépôts de carbone ont probablement une action assez complexe qui se manifeste par catalyse et adsorption. Une étude plus complète devrait comprendre leur désorption et l'étude d'autres catalyseurs comme les gels de silice. Il serait aussi nécessaire de comparer nos résultats avec l'action du carbone sur la combustion et la décomposition des aldéhydes et des peroxydes, ainsi qu'avec l'introduction simultanée de carbone et d'aldéhyde. Néanmoins, en plus de leur intérêt pratique pour la détermination des limites de l'inflammation en deux stades, ces résultats nous donnent des zones d'action spécifique ainsi que de nouveaux renseignements sur la multiplicité des flammes froides, qui pourront être utilisés ultérieurement.

ÉTUDE DE DIFFÉRENTES QUESTIONS CONCERNANT L'INFLAMMATION A BASSE TEMPÉRATURE

I. PROPAGATION DES EXPLOSIONS

Dans un réacteur de dimensions infinies, un mélange gazeux porté à une température convenable évolue de la même manière dans tout l'espace. L'explosion qui résulte de cette évolution se produit partout au même moment, la vitesse de la réaction étant identique en chaque point. Ce cas limite n'est pratiquement jamais réalisé car l'influence des parois est toujours importante. Nous avons voulu vérifier que pour les flammes froides l'explosion se propage. Néanmoins, la différence avec une déflagration est probablement assez grande. Dans une déflagration, en effet, un point assez éloigné du front de flamme ne subit pas encore d'évolution chimique alors que, pour une explosion ayant un certain caractère de déflagration, le déphasage entre un point dans la flamme et un point éloigné est toujours très faible.

FRÉLING (20), en travaillant dans un four de gros diamètre avec un réacteur perpendiculaire à l'axe du four, et VANPÉE (44), avec un réacteur sphérique, ont mis en évidence la propagation de l'explosion des flammes normales. L. OUELLET, LÉGER et C. OUELLET (45) avaient indiqué que la flamme froide de l'éther emplissait tout le réacteur et ne se déplaçait pas. Puis JUTRAS, LÉGER, OUELLET (46) ont pu mettre en évidence une propagation et même mesurer sa vitesse.

Nos premières observations dans l'axe du four ne nous permettaient pas de prendre nettement position. Nous avons l'impression que la flamme se rapprochait des extrémités du réacteur. Mais ceci pouvait être un effet optique causé par l'augmentation de la densité lumineuse. Nous avons donc voulu observer latéralement les flammes froides du pentane dans le mélange 1-2. Pour cela nous avons utilisé un four à fenêtre latérale. L'enveloppe métallique entourant le réacteur de 20 cm a été elle-même ouverte sur une largeur de 7 mm pour permettre l'observation. Nous avons constaté les phénomènes suivants :

Zone de 1 flamme froide.

A la pression de 150 mm et à 300°, le point de départ de la flamme est variable. Il coïncide probablement avec le point le plus chaud du gaz qui n'est pas forcément le centre du réacteur. L'explosion se sépare en deux parties symétriques qui se propagent jusqu'aux extrémités. La flamme elle-même est constituée par une calotte suivie d'une zone moins lumineuse d'aspect assez analogue à une queue de comète.

Zone des flammes froides multiples.

La deuxième flamme est en général identique à la première, mais elle prend toujours naissance en un point nettement éloigné du premier départ. Ainsi, si la première flamme a pris naissance au voisinage d'une extrémité, la deuxième part de l'extrémité opposée du réacteur. Nous avons constaté cette alternance jusqu'à la troisième flamme. Nous avons parfois pu observer un ralentissement momentané, une sorte de vibration de la flamme analogue à celles obtenues avec les déflagrations pures. Ceci correspond à des enregistrements anormaux sur lesquels la pulsation de pression est séparée en deux parties par un palier plus ou moins accentué.

Zone d'inflammation en deux stades.

Nous avons effectué des expériences à la pression de 300 mm et à des températures variables. La flamme de deuxième stade, jaune, prend naissance derrière la première flamme froide et se propage beaucoup plus rapidement. Si l'intervalle de temps entre les deux inflammations est suffisamment court (à basse température, par exemple 280°), la flamme normale rattrape la flamme froide et la fait disparaître. Cette expérience, à notre avis, montre que la flamme du second stade a besoin de la flamme froide pour naître mais qu'ensuite elle peut se propager dans un milieu qui n'a pas subi les modifications causées par cette flamme froide.

La flamme bleue de deuxième stade que nous avons étudiée à la concentration de 55 %, à la pression de 300 mm et à la température de 340°C, se propage beaucoup plus lentement que la flamme jaune. Sa vitesse et sa coloration sont comparables à celles de la flamme froide. Son observation axiale est donc assez difficile puisque souvent cette deuxième flamme naît avant que la flamme froide ait disparu. On pense alors se trouver encore en présence d'une amorce de vibration et c'est seulement l'observation latérale qui prouve l'existence de deux flammes distinctes. Ceci explique les difficultés que nous avons rencontrées pour tracer, dans l'isotherme 350° (fig. 16), la limite de l'inflammation en deux stades du côté des grandes concentrations en pentane.

II. LE RAYONNEMENT VISIBLE ÉMIS PAR LES FLAMMES FROIDES ET LA FLUORESCENCE DU FORMALDÉHYDE

ÉMÉLEUS (47) a obtenu le premier le spectre d'émission des flammes froides. Ce n'est que plusieurs années après, que FOWLER et PEARSE ont montré qu'il était identique au spectre de fluorescence du formaldéhyde. Depuis, on a constaté qu'un certain nombre de réactions en phase gazeuse, en même temps qu'elles produisaient du formaldéhyde, émettaient des luminescences ayant le même spectre. Dans d'autres cas où l'analyse n'a pas encore été faite, il est probable qu'on se trouve aussi en présence de la même fluorescence. Nous passerons rapidement en revue ces différentes réactions.

Nous citerons d'abord les flammes bleues de deuxième stade des aldéhydes et des éthers oxydes qui ont été spectrographiés par TOPPS et TOWNEND (48). La flamme normale de l'alcool méthylique

doit probablement être rangée dans la catégorie des flammes « bleues ». Son spectre en effet est une superposition d'émission radicalaire et de fluorescence. L'analyse de la lumière émise par les flammes bleues de deuxième stade et normales des hydrocarbures n'a pas encore été entreprise. Nous pensons qu'elle doit aussi se composer d'une superposition progressive de radicaux à la fluorescence au fur et à mesure que l'on diminue la concentration en hydrocarbure. Ce phénomène de superposition progressive vient d'ailleurs d'être signalé par MOORE et GAYDON (49) dans le cas de flammes à basse concentration en méthane dont la nature est encore discutée.

Les zones de luminescence qui bordent les domaines de flammes normales ont probablement une émission identique aux flammes bleues. Les auteurs précédents (50) ont spectrographié celle du propane et montré l'existence de la fluorescence du formaldéhyde pour les mélanges riches en hydrocarbure. Dans le cas de l'acétaldiéthylique étudié par DUGLEUX (10), cette luminescence est particulièrement intense, mais l'analyse de la lumière n'a pas été réalisée.

GRAY (51) a indiqué que la réaction lente entre les aldéhydes et NO_2 ne produit pas de luminescence alors que celle entre les alcools et l'oxygène en donne. Il a étudié aussi la flamme de décomposition des nitrites et nitrates et montré avec HALL et WOLFARD (52) l'existence, dans cette réaction, de la fluorescence du formaldéhyde.

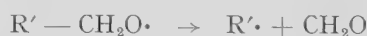
MULLINS (53) a ajouté, à haute température, 5 % de nitrite d'éthyl à des mélanges de kérosène et d'air et a constaté l'émission du même spectre.

Enfin la décomposition thermique des hydroperoxydes et des peroxydes doubles se fait soit sous forme de réaction lente accompagnée de luminescence, soit par l'intermédiaire d'une flamme. Il est probable que la lumière émise dans les deux cas est aussi constituée par le spectre de fluorescence du formaldéhyde. En prouvant cela, on apporterait un nouvel argument en faveur de l'identité qui existe probablement entre ces flammes et les flammes froides.

On peut distinguer trois stades dans l'évolution des idées relatives à cette émission par le formaldéhyde excité.

La formation du formaldéhyde.

RICE, RODOWSKAS (54) ont été les premiers à suggérer la réaction de décomposition du radical $\text{R}' - \text{CH}_2\text{O}\cdot$ de la manière suivante :



à propos de la décomposition thermique des nitrates.

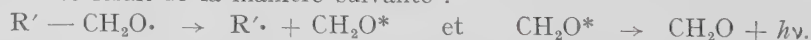
WALSH (55) a repris cette hypothèse pour l'oxydation des hydrocarbures et montré que la rupture de la liaison $-\text{O}-\text{O}-$ des peroxydes était suivie d'une rupture de liaison $\text{C}-\text{C}$ en α de la liaison $\text{C}-\text{O}$ du radical $\text{R}-\text{O}\cdot$ formé.



Il est probable que la plus grande partie du formaldéhyde est produit par un tel mécanisme. Mais ceci n'explique pas la présence de formaldéhyde excité.

Nécessité de la présence du radical $\text{R}-\text{O}\cdot$ pour l'émission du spectre de fluorescence du formaldéhyde.

Cette émission se ferait de la manière suivante :

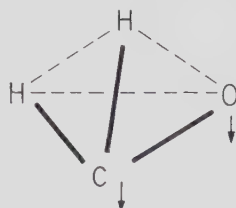


GRAY (56) a postulé, en examinant un certain nombre des exemples cités précédemment, que, chaque fois qu'il y avait luminescence, on pouvait presque à coup sûr supposer l'existence du radi-

cal $\text{RO}\cdot$. Ses travaux ont surtout porté sur la décomposition des nitrites et nitrates en $\text{RO}\cdot$ et NO ou NO_2 . Il a montré avec YOFFE (57) que la combustion des aldéhydes dans le NO_2 n'émettait pas de lumière par suite de l'impossibilité de production du radical $\text{RO}\cdot$. Par contre la combustion des alcools peut se faire avec émission lumineuse, probablement par la réaction suivante :

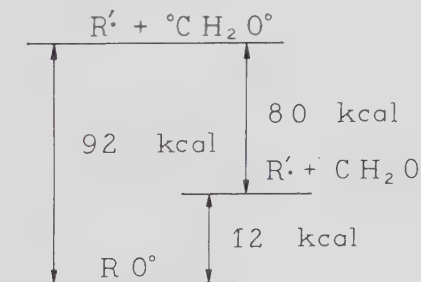


On pourrait encore invoquer d'autres arguments pour expliquer la luminescence à partir de la rupture du radical $\text{R} - \text{O}\cdot$. BRAND (58) a montré que l'état excité du formaldéhyde a une structure pyramidale. D'autre part SCHÜLER et REINEBECK (59) ont indiqué que cet état était probablement un état triplet c'est-à-dire ayant deux électrons à spin non couplé. Ces deux observations coïncident avec l'image du biradical formé par la rupture de la liaison $\text{C} - \text{C}$.



Ensuite le réarrangement donnant le formaldéhyde normal serait accompagné de l'émission lumineuse.

Un certain nombre de faits viennent s'opposer à cette théorie. D'abord le faible rendement lumineux. TOPPS et TOWNEND (48) ont montré que seule une molécule de HCHO , pour 125 détectées chimiquement, émettait de la lumière dans la flamme froide de l'acétaldéhyde. D'après la théorie précédente, toutes les molécules formées devraient émettre. GAYDON a répondu à cette objection en postulant une désactivation non lumineuse des molécules excitées. D'autre part on peut facilement calculer à partir de la limite ultraviolette du spectre de fluorescence que le passage de la forme stable à la forme excitée exige au moins 80 kcal. Si le biradical $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ formé est bien la forme excitée, cause de la fluorescence, on devrait avoir le schéma suivant :



L'énergie de la réaction :



a été mesurée par GRAY et est de l'ordre de 12 à 15 kcal suivant la nature du radical $\text{R}\cdot$. Dans ces conditions, l'énergie de la liaison $\text{C} - \text{C}$ de $\text{RO}\cdot$ devrait être au moins de 92 kcal. Or, dans les hydrocarbures, elle est habituellement de l'ordre de 70 kcal. Et ici, par suite de l'effet inductif de l'oxygène radicalaire qui facilite sa rupture, elle doit être beaucoup plus faible. L'excitation ne peut donc être produite que par une cause extérieure à la réaction.

Nécessité d'un apport énergétique extérieur au radical RO•.

Le biradical $\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot$ n'est pas la forme excitée du formaldéhyde et ne peut donc pas être la cause de la fluorescence. Si on admet facilement que le radical $\text{RO}\cdot$ peut se rompre thermiquement, il est nécessaire que cette rupture soit précédée d'un apport d'énergie pour que l'émission lumineuse puisse se produire.

WALSH (60) a fait l'hypothèse que cette énergie pouvait être fournie par le choc avec un autre radical, par exemple $\text{OH}\cdot$. Ceci permet aussi d'expliquer la faible probabilité de l'émission lumineuse par molécule de formaldéhyde formée, car les chocs entre les radicaux sont relativement rares. Il représente la réaction de la manière suivante :



Elle se fait probablement par l'intermédiaire d'un composé d'addition sur la liaison $\text{C} - \text{C}$, relativement allongée par suite de sa faiblesse, puis par un réarrangement du complexe suivi de rupture. GRAY et PRATT (61) indiquent que, dans le cas où $\text{R}' = \text{H}$, la perte d'énergie de la réaction est de 95 kcal, donc un peu supérieure à celle nécessaire pour exciter le formaldéhyde.

D'autres réactions moins simples, que nous n'envisagerons pas ici, ont aussi été proposées pour essayer de trouver l'énergie nécessaire à l'excitation.

La possibilité d'excitation du HCHO déjà formé doit aussi être envisagée. Les premières expériences réalisées par GAYDON et MOORE (62) ne vont pas dans le sens de cette hypothèse. Ces auteurs ont montré que si on ajoute du méthane en faible quantité pendant la combustion de l'oxyde de carbone, il y a émission de HCHO^* . Par contre, une addition d'un peu de HCHO ne provoque pas cette luminescence. Dans cet exemple tout au moins, c'est en se formant que le formaldéhyde émet.

La question importante, et relativement fréquente en cinétique gazeuse, de la fluorescence du formaldéhyde n'a donc pas encore à l'heure actuelle reçu une explication complètement satisfaisante.

III. LE RETARD DE LA PREMIÈRE INFLAMMATION A BASSE TEMPÉRATURE DES MÉLANGES PENTANE-OXYGÈNE

Dans un domaine d'inflammation normale à haute température, la relation entre la période d'induction τ des flammes et de la réaction lente et les paramètres p et T est, d'après SEMENOFF :

$$\tau p^n e^{-E/RT} = Cte$$

n et E étant des constantes appelées ordre et énergie d'activation. A basse température dans les domaines de flammes froides l'utilisation de cette loi est assez délicate. Plusieurs modifications ont été proposées afin d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience.

AIVAZOV et NEUMANN (63) ont proposé la formule suivante :

$$\tau (p - p_0)^n e^{-E/RT} = f(p) = Cte$$

p_0 étant la limite du domaine de flamme froide variable avec la température. Ces auteurs voulaient tenir compte du fait que, dans le cas du pentane, la période d'induction semble tendre vers l'infini à la limite d'explosion.

MALHERBE et WALSH (64) ont montré qu'il n'en était rien. Dans le cas du pentane tout au moins, la flamme froide disparaît pour une valeur finie de la période d'induction et c'est seulement à une pression plus basse que celle-ci tend vers l'infini. Ces auteurs ont alors proposé la formule :

$$[f(p) - A] = Cte$$

$f(p)$ et A étant des fonctions de T dont ils donnent un exemple :

$$\tau (Be^{-E_b/RT} p^n - Ce^{-E_c/RT} p) = D$$

Ceci est conforme à la théorie des réactions en chaînes dégénérées de SEMENOFF qui conduit à l'équation :

$$\tau (k_1 - k_2) = Cte$$

k_1 et k_2 étant des fonctions de T et p .

PRETTRE (65) a étudié des mélanges d'air et de pentane et montré qu'une loi de la forme :

$$\tau p_o p_i^2 e^{-E/RT} = Cte$$

où p_o = pression de combustible

et p_i = pression totale,

est applicable de 260 à 280° C (donc dans un très faible intervalle de température) et de 100 à 760 mm de pression.

Il s'agit donc pour le moment de trouver une formule purement empirique permettant de rendre compte des faits dans des intervalles paramétriques les plus grands possibles. Du côté haute température, l'inflammation froide est pratiquement instantanée. Comme la mesure de τ est alors impossible, nous devons renoncer à faire à l'aide de cette méthode toute introduction du coefficient négatif de température. Par contre l'extension des mesures avec la pression n'est pratiquement pas limitée. Nous avons voulu ainsi couvrir une grande partie du domaine d'inflammation en deux stades et examiner les phénomènes contestés à basse pression.

Influence de T sur τ .

Tous les auteurs introduisent le terme $e^{-E/RT}$. Nous avons constaté que, sur les différentes isobares, la loi $\tau e^{-E/RT} = Cte$ s'applique tant que la mesure de τ est possible. Ceci a été vérifié sur les courbes (fig. 34) où nous avons représenté $L n\tau$ en fonction de $1/T$. Les énergies d'activation obtenues sont toujours voisines de 40 ± 3 kcal (PRETTRE indique de 40 à 50 kcal). Étant donné la mauvaise reproductibilité de ces mesures, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une variation avec la pression. Il est facile de constater sur les courbes que la température n'a pas d'influence sur l'énergie d'activation.

Influence de p sur τ .

Cette influence est beaucoup plus difficilement représentable.

Nous avons repris les résultats d'AIVAZOV et NEUMANN. A 350° C, ces auteurs obtenaient une droite en portant $\log \tau$ en fonction de $\log (p - p_o)$. Avec $\log \tau$ en fonction de $\log p$ nous avons pu aussi tracer une droite acceptable. De plus, comme MALHERBE et WALSH, nous avons constaté que la période d'induction ne tend pas vers l'infini à la limite. Il nous paraît donc absolument impossible d'employer la formule $\tau (p - p_o) = Cte$. Nous ne pouvons pas non plus, d'après nos résultats exposés précédemment, être sûr qu'il existe une pression limite en dessous de laquelle aucune réaction ne peut se produire. Suivant nos mesures qui semblent sur ce point diverger de celles des auteurs précédents, nous pouvons tout au plus admettre un facteur $(p - a)^n$ avec a suffisamment petit pour être négligé. Par contre le fait qu'à haute pression la période d'induction semble ne varier que très peu (fig. 36) nous suggère l'introduction d'un terme τ_o fonction de la température. L'équation devient alors :

$$[\tau - \tau_o(T)] p^n e^{-E/RT} = Cte$$

En mesurant τ_0 à haute pression, nous avons pu calculer pour quelques températures l'ordre n défini par l'équation précédente. Il varie rapidement en fonction de T . Ce résultat est assez peu satisfaisant, d'autant plus qu'en employant la formule $\tau p^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$, il est facile de constater que l'ordre ne varie que très peu avec T . Nous pouvons expliciter la fonction $\tau_0(T)$ de la manière suivante :

A une grande pression pour laquelle τ aurait pratiquement atteint une valeur limite τ_0 , on pourrait écrire :

$$\tau_0 e^{-E'/RT} = K \quad \text{avec } E' \simeq E$$

d'où

$$\tau_0 = K e^{E'/RT}$$

ce qui donne :

$$(\tau - K e^{E'/RT}) p^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$$

$$\tau p^n e^{-E/RT} - K e^{\Delta E/RT} p^n = \text{Cte}$$

$$(\tau e^{-E/RT} - K e^{\Delta E/RT}) p^n = \text{Cte}$$

si

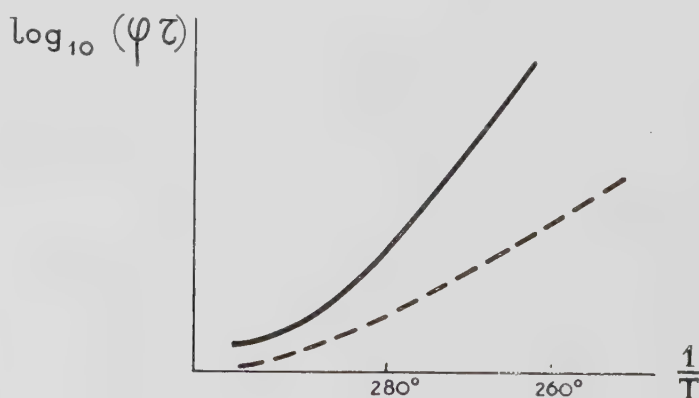
$$\Delta E \simeq 0$$

$$(\tau e^{-E/RT} - K) p^n = \text{Cte}$$

A pression constante nous avons bien :

$$\tau e^{-E/RT} = \text{Cte}$$

Ce qui peut justifier l'emploi de cette formule pour la détermination de l'énergie d'activation. Nous pensons aussi que l'introduction d'un τ_0 , décroissant avec l'élévation de la température dans l'équation de PRETTRE (65, p. 401), aurait probablement permis d'augmenter l'intervalle dans lequel la courbe $\log_{10} (\varphi \tau) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (avec $\varphi = K p_c p_i^2 e^{-E/RT}$) est une droite.



En constatant que le retard ne varie pratiquement pas entre 350 et 500 mm, il nous est difficile de conclure à l'existence d'une limite. Nous pouvons plus probablement en déduire que l'influence

de la pression est seulement très faible. Elle ne doit pouvoir se manifester que sur des variations de plusieurs atmosphères. Dans ce cas τ_0 peut être plus vraisemblablement de la forme :

$$\tau_0 = K e^{E'/RT} p^{-n'}$$

ce qui donne :

$$(\tau_0 \cdot K e^{E'/RT} p^{-n'}) p^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$$

$$\tau p^n e^{-E/RT} = K e^{\Delta E/RT} p^{\Delta n} = \text{Cte}$$

$$\tau p^n e^{-E/RT} = K e^{\Delta E/RT} p^{\Delta n} + \text{Cte}$$

ou

$$\tau p^n e^{-E/RT} = f(p, T).$$

Et la loi $\tau p^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$ ne s'applique qu'en supposant une variation de la constante avec la pression et la température. Cette correction peut être négligeable dans un petit domaine paramétrique. Au point de vue chimique, il faut alors admettre deux actions antagonistes dans la réaction de basse température. La première étant le mécanisme normal, la deuxième une inhibition progressive augmentant avec la pression.

IV. LES DEUX DOMAINES DE LA PREMIÈRE FLAMME FROIDE

Existence des deux domaines.

MACCORMAC et TOWNEND (66) ont signalé l'existence d'une brisure à 280° C dans la courbe limitant le domaine des flammes froides de l'éther di-isopropylique en fonction des paramètres pression et température. CHAMBERLAIN et WALSH (67) ont montré que, dans le cas de l'éther diéthylique, cette brisure était tellement marquée qu'il fallait effectivement parler de deux domaines ou lobes. Plusieurs chercheurs ont alors essayé de voir si ce phénomène était général. FRÉLING (68) a constaté qu'il en était bien ainsi dans le cas des mélanges hexane-air. WALSH et MALHERBE (69) ont trouvé la même chose avec le pentane et le butane. Nos résultats (LUCQUIN et LAFFITTE) (70) sont en accord avec les leurs. Le cas du propane n'est pas encore éclairci. Sur le diagramme précurseur établi par NEWITT et THORNES (71) ainsi que sur celui de KNOX et NORRISH (72), les points expérimentaux ne sont pas indiqués. Des mesures approximatives n'ont pas permis à ces auteurs de mettre en évidence un deuxième domaine s'il existe. Nous avons d'ailleurs constaté dans le cas du pentane qu'un mauvais vide pouvait pratiquement faire disparaître la brisure indiquant le second domaine.

Existence possible d'une relation entre les deux domaines et les flammes froides multiples.

FRÉLING et LAFFITTE (73) et DUGLEUX (10) avaient suggéré qu'on se trouvait en présence de deux domaines se superposant partiellement et que la zone de superposition correspondait à celle des flammes froides multiples. Nous avons montré (LUCQUIN et LAFFITTE) (70) que, tout au moins dans le cas du pentane, il n'en était rien (fig. 9). Les zones d'existence des flammes multiples n'ont absolument rien à voir avec la position relative des deux lobes. En effet, en aucun point, la limite des domaines d'existence de deux flammes ne vient au contact de celle d'une flamme. D'ailleurs, depuis, FRÉLING (20) a abandonné sa première hypothèse.

Zone d'existence de deux domaines en fonction de la concentration.

Si on compare les différentes isochores (fig. 6 à 13), on constate que le deuxième domaine ne commence à se manifester avec netteté que pour des concentrations en hydrocarbures inférieures à 50 %. Il continue ensuite de croître en importance alors que le premier semble suivre le chemin inverse. Pour de très faibles concentrations en combustible, la limite inférieure est minimum dans une partie de la courbe qui appartient à ce deuxième domaine (fig. 13). Comme nous l'avons déjà vu, le mécanisme chimique de la flamme froide correspondant à ce deuxième domaine prend de plus en plus d'importance au fur et à mesure que la concentration en oxygène augmente.

Différents caractères et hypothèses au sujet de ce deuxième domaine.

L'intensité de la flamme et la variation de pression correspondante sont bien plus faibles que dans le cas des flammes du premier domaine. Il est manifeste qu'une petite quantité de produit réagit. A haute température, la flamme ne peut avoir lieu que de plus en plus difficilement. Ceci se traduit par le relèvement de la limite qu'on appelle aussi coefficient négatif de température.

L'influence du vide obtenu dans l'appareil est très importante. Nous avons déjà dit qu'un mauvais vide (de l'ordre du 1/10 de millimètre) efface pratiquement tout accident sur la courbe. La limite du deuxième domaine, assez délicate à observer, ne peut être obtenue d'une manière reproductible qu'avec des manipulations très standardisées.

En établissant la limite isotherme 380° C correspondant au deuxième domaine en fonction de la pression et de la concentration, nous avons constaté (fig. 18) que le minimum de cette courbe, c'est-à-dire l'endroit où le phénomène a le maximum d'extension, se trouve au voisinage de la concentration 7 % en hydrocarbure (le stœchiométrique est à 11 %). Étant donné la température relativement élevée et la haute concentration en oxygène nécessaire pour obtenir le maximum d'effet de la flamme, nous pouvons faire l'hypothèse que celle-ci est liée à un mécanisme de combustion assez complète. Il est possible que le composé critique qui déclenche l'explosion ait besoin d'une grande quantité d'oxygène pour se former. Le rôle de l'eau oxygénée que l'on trouve toujours dans les produits de l'oxydation lente et de la flamme froide pourrait y être prépondérant. Cependant nous avons constaté que l'eau oxygénée n'avait pas d'action sur les limites des deux lobes (tout au moins à la concentration de 1,5 %). Cette constatation est difficilement compatible avec l'hypothèse précédente.

D'autres résultats pourraient faire évoluer la solution du problème dans une direction légèrement différente. Nous avons vu que les courbes (fig. 34), représentant le logarithme de la période d'induction des flammes multiples en fonction de l'inverse de la température, sont formées par deux segments de droites, le point anguleux se trouvant, pour les différentes flammes, à une même température. Si nous reportons sur les diagrammes pression-température les points correspondants obtenus pour différentes pressions, nous obtenons les courbes représentées en pointillés sur les isochores (fig. 8 à 10). Il ne nous a malheureusement pas été possible de prolonger ces courbes à haute pression à cause des enregistrements irréguliers qui ne permettent pas la mesure des périodes d'induction. Nous n'avons pas pu, non plus, les continuer du côté basse pression et haute température, les périodes d'induction devenant trop courtes. Nous pensons, et ceci est assez vraisemblable si on examine les figures précédentes, que les courbes obtenues avec les mélanges 1-1, 1-2 et 1-4 peuvent rejoindre la limite du deuxième lobe au voisinage du point singulier en formant ainsi un domaine bien limité. Un argument en faveur de cette hypothèse est donné par le mélange 1-8 (fig. 35). La courbe représentant le logarithme de la période d'induction de la deuxième flamme ne présente pas de point anguleux probablement parce que le deuxième domaine alors suffisamment important englobe complètement la zone des flammes multiples. Nous serions donc, tout de même,

en présence d'une superposition de deux domaines. Les courbes en pointillés tracées précédemment indiqueraient les conditions à partir desquelles le mécanisme global lié au premier domaine serait perturbé par l'intervention de nouvelles réactions chimiques conduisant au second. Au sujet de ces nouvelles réactions, on peut avoir certaines idées :

Pour expliquer le fait que l'énergie d'activation des flammes multiples comprises à l'intérieur du domaine défini précédemment est plus faible, on peut soit supposer l'entrée en action d'un promoteur (cette idée rejoindrait l'hypothèse précédente sur l'eau oxygénée, que nous avons rejetée), soit la disparition d'un inhibiteur. Nous pensons que le formaldéhyde peut être cet inhibiteur et ce, pour plusieurs raisons. De nombreux auteurs ont montré que, du côté basse température des domaines de flammes froides, la concentration en formaldéhyde restait pratiquement constante après son accumulation pendant la première flamme (voir par exemple NEWITT et THORNES) (71). Il faut donc bien admettre qu'à partir d'une certaine température, comme on se rapproche de sa limite propre d'auto-inflammation, il commence à s'oxyder. D'autre part nous avons constaté le caractère inhibiteur du formaldéhyde qui augmente les périodes d'induction et relève les limites des flammes froides. De plus, aux grandes concentrations en hydrocarbure, les aldéhydes supérieurs et le formaldéhyde ne s'oxydent que très peu et s'accumulent à cause du manque d'oxygène (voir BATTEN, GARDNER et RIDGE) (74). Là encore la présence de formaldéhyde stable semble coïncider avec l'absence du deuxième domaine. Enfin nous avons vu que l'action perturbatrice du formaldéhyde ajouté au mélange initial est importante sur la limite de l'inflammation en deux stades, surtout à haute température, c'est-à-dire dans une zone liée au deuxième domaine de flammes froides. L'action promotrice constatée ainsi sur la flamme de deuxième stade est due à la combustion du formaldéhyde ajouté. Il est bien évident que le formaldéhyde formé par la première flamme se comporte de la même manière. Il brûle surtout du côté haute température des domaines de flammes froides et sa disparition permet probablement aux flammes multiples de se produire plus facilement et à la première flamme d'exister dans une région où normalement elle ne devrait pas avoir lieu.

V. MÉCANISME ET MULTIPLICITÉ DES FLAMMES FROIDES

Le mécanisme chimique des flammes froides est à l'heure actuelle encore très controversé. Les théories sont nombreuses et, en apparence du moins, assez contradictoires. Il y a pourtant un certain nombre de points où l'interprétation très proche de l'expérience est admise par tous les auteurs.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la réaction lente se transforme en flammes à partir d'une certaine température. Il y a, pendant la période d'induction, accumulation de composés oxygénés critiques qui explosent à partir d'une certaine concentration. A haute température ces produits ne peuvent plus s'accumuler. Il en résulte une disparition progressive du phénomène. La flamme normale de deuxième stade naît dans les mélanges perturbés par l'accumulation des produits de la flamme froide et de la réaction lente.

La première controverse concerne la nature des composés critiques.

1. NATURE DES COMPOSÉS CRITIQUES.

Il existe deux théories. L'une attribue un rôle important aux aldéhydes, l'autre aux peroxydes.

Théorie aldéhydique.

Elle est défendue par l'École anglaise de NORRISH (voir KNOX et NORRISH) (27) et par certains chercheurs russes : POLAK et SHMERN (75). Leurs arguments sont surtout basés sur le fait que la concentration des aldéhydes est toujours très grande par rapport à celle des peroxydes. L'analyse a montré qu'avant la flamme il y a accumulation exponentielle de ces deux catégories de composés.

POLAK et SHMERN ont réalisé l'expérience suivante : ils trempent des mélanges au cours de la période d'induction et détruisent les peroxydes. Le mélange, porté à nouveau à la pression et à la température initiales, produit une flamme dont la période d'induction, ajoutée à celle précédant la trempe, est égale à celle de la flamme dans l'expérience normale. Ce résultat minimise ainsi le rôle des peroxydes. Les partisans de cette théorie s'appuient aussi sur le rôle important du formaldéhyde dans la combustion du méthane et sur le fait que les apports d'aldéhyde diminuent les périodes d'induction des flammes froides.

Théorie peroxydique.

Les auteurs précédents ne nient pas la formation primaire de peroxyde, mais ils ne pensent pas que la stabilité de ces peroxydes soit suffisante pour que leur accumulation entraîne l'explosion. Tous les autres auteurs, depuis que NEUMANN et TOUTAKIN (76) ont montré qu'il était possible de déclencher une flamme froide à 200° C en ajoutant au mélange une tension de vapeur de peroxyde au moins égale à celle que l'on trouve dans leur propre explosion, interprètent les flammes froides comme étant un phénomène lié aux peroxydes. D'autres arguments ont été dernièrement apportés par BARDWELL et HINSHELWOOD (77) en faisant des analyses par trempe puis BLANCHARD (78) par spectrographie de masse. Ces auteurs ont montré que les flammes froides étaient accompagnées d'une chute rapide de la concentration en peroxydes. Enfin, on peut constater que seules les réactions en phase gazeuse utilisant l'oxygène moléculaire ont un mécanisme d'inflammation en deux stades (ceci ne se produit pas par exemple pour les réactions avec les oxydes d'azote). Il y a donc de grandes chances pour que les composés formés initialement — c'est-à-dire les peroxydes — soient la cause du premier stade. L'ordre dans lequel se fait l'apparition des flammes est ainsi étroitement lié à l'ordre chimique de l'oxydation.

Peroxydes + aldéhydes → flamme froide → *aldéhydes + peroxydes* → flamme de deuxième stade.

Quant à la combustion du méthane elle est probablement liée à un mécanisme de haute température où tous les auteurs sont d'accord pour attribuer aux aldéhydes un rôle prépondérant.

Seules les expériences de POLAK et SHMERN et celles, plus récentes, sur l'oxydation lente de l'isobutane par la même technique de BATTEN et RIDGE (79) sont difficilement réfutables. Nous citerons, pour terminer, cette phrase de MONDAIN-MONVAL et QUANQUIN (83) : « Nous pouvons donc affirmer que l'inflammation spontanée d'un mélange d'air et d'hydrocarbure saturé est provoquée par une brusque décomposition des peroxydes alcoyliques formés au cours de l'échauffement du mélange. »

La deuxième controverse est relative à la périodicité.

2. PÉRIODICITÉ DES FLAMMES FROIDES.

Il existe deux catégories de théories :

La flamme froide est simplement considérée comme la transformation de la réaction lente. Cette manière de voir est calquée sur l'inflammation normale de haute température.

La flamme froide n'est qu'un phénomène secondaire provenant de l'explosion d'une petite quantité de produits accumulés par la réaction lente.

Nous passerons en revue rapidement ces différentes théories.

Flammes froides considérées comme une transformation de la réaction lente.

Théorie de FRANK KAMENETSKY (80).

La flamme est déclenchée quand la concentration en peroxyde atteint une valeur critique. La décomposition de ces peroxydes produit des aldéhydes. Ceux-ci sont des inhibiteurs de la réaction.

Quand leur concentration atteint une deuxième valeur critique, il y a blocage de la flamme et apparition ainsi d'une périodicité à la suite de nouvelles accumulations.

Théorie de WALSH (81).

Constatant que les aldéhydes supérieurs ne se comportent absolument pas comme des inhibiteurs, WALSH a proposé de les remplacer par le formaldéhyde qui est véritablement un inhibiteur.

Théorie thermique de SALNIKOF (82).

Cette théorie a surtout été vulgarisée par l'École de NORRISH (voir KNOX et NORRISH) (27). Si on suppose un enchaînement de deux groupes de réactions : formation et décomposition de composés critiques X :



dont l'énergie d'activation de II est plus grande que celle de I, on peut expliquer la périodicité de la manière suivante : quand la flamme élève la température du milieu, la décomposition du produit critique est plus rapidement favorisée que sa formation. Il se produit alors un blocage de la flamme par manque de ce produit critique. Après refroidissement, le même mécanisme peut se renouveler. Cette théorie explique donc le blocage de la flamme et aussi le relèvement du domaine à haute température. En effet, la réaction II est d'autant plus facile, et par conséquent l'accumulation des produits critiques d'autant plus difficile, que la température initiale des gaz est plus élevée.

Flammes considérées comme un phénomène secondaire.

Théorie de BARDWELL, HINSHELWOOD (77).

Ces auteurs développent la théorie peroxydique. L'arrêt de la flamme est dû, selon eux, à la disparition des peroxydes dont les accumulations et destructions successives conduisent à d'autres flammes. La périodicité est donc expliquée ici d'une manière très simple sans faire appel à un inhibiteur ou un blocage thermique. En développant les idées de SEMENOFF sur la dégénérescence des réactions en chaîne, les auteurs indiquent que l'accumulation des peroxydes dégénère la réaction lente et qu'elle conduit aussi en même temps à la flamme froide (ces deux phénomènes étant relativement indépendants). BLANCHARD (78) considère la flamme froide comme une sorte de soupape qui évacuerait le trop plein de peroxydes produits par la réaction lente.

Théorie de REPA et SHMERN (84).

Ces auteurs ont repris les idées précédentes en montrant bien le caractère secondaire, on pourrait presque dire parasitaire de la flamme froide. Les pics des enregistrements sont, selon eux, surtout d'origine thermique et n'intéressent qu'une petite quantité de matière comparativement à la réaction lente qui s'y superpose. Notre courbe représentant la variation de pression ΔP_{∞} en fonction de θ (fig. 38) montre en effet que la contribution des flammes multiples à la réaction totale est relativement faible et qu'elle diminue rapidement avec l'élévation de la température.

Essais de synthèse en fonction de nos résultats.

Toutes ces théories ne s'opposent pas forcément. Le peroxyde se forme et se détruit dans la réaction lente. Quand la concentration critique est atteinte, il y a explosion. Ceci est conforme aux idées classiques et à celles de BARDWELL et HINSHELWOOD. Mais le fait que la flamme s'arrête et n'auto-catalyse pas l'accumulation ultérieure de peroxyde ne peut se comprendre que par la théorie de SALNIKOF.

Pour expliquer nos résultats sur l'importance des flammes multiples, il est nécessaire de tenir compte de la perturbation apportée par les produits de la première flamme et de la réaction lente s'y superposant sur les suivantes ou, si l'on veut, de l'avancement de la réaction. Comme ce sont surtout les aldéhydes qui s'accumulent au moment de la première flamme froide, nous pensons qu'ils sont surtout responsables de cette action. Ce point de vue nous rapproche un peu de celui de FRANK KAMENETZSKI, avec la différence qu'il n'y a pas blocage de l'explosion par inhibition mais simplement modification de la réaction y conduisant.

Il est nécessaire, pour essayer d'interpréter la forme de nos flammes multiples par une influence possible des aldéhydes, de considérer deux actions :

— Diminution de la période d'induction des flammes froides par addition d'aldéhydes supérieurs (voir par exemple BARDWELL) (24). La disparition progressive dans le temps de ces aldéhydes après la première flamme pourrait ainsi être la cause de l'augmentation de la période d'induction des flammes dans le même sens que leur numéro d'ordre. Cette disparition progressive des aldéhydes après la première flamme froide a été plusieurs fois mise en évidence (par exemple par BARDWELL et HINSHELWOOD) (77).

— La disparition des aldéhydes se fait par l'intermédiaire de peroxydes, probablement moins stables dans nos conditions que ceux des hydrocarbures, car les flammes froides des aldéhydes se produisent à plus basse température. La concentration critique provoquant l'explosion est donc plus faible et la flamme moins intense. Il est alors facile de comprendre que l'importance des flammes multiples augmente aussi dans le même sens que leur numéro d'ordre.

Le nombre maximum des flammes.

Les flammes froides sont extrêmement sensibles aux gradients de température. Nous avons pu avec le butane passer de 5 à 11 flammes en établissant un gradient de 100° C le long d'un réacteur de 20 cm. Cette multiplication est due au fait que la combustion non homogène est suivie d'un mélange des gaz brûlés avec des gaz frais. Celui-ci permet de nouvelles flammes au point où la température est convenable.

Toutes précautions étant prises au point de vue de la température, nous n'avons jamais pu obtenir plus de 5 flammes. Il est remarquable de constater que ce nombre est à peu près constant quel que soit l'hydrocarbure :

- 5 pour le butane (BARDWELL) (24),
- 5 pour le propane (NEWITT et THORNES) (25),
- 4 (ou plus) pour l'éthane (KNOX et NORRISH) (27).

Les dimensions du réacteur ne le font pas varier. Il n'y a pas à ce point de vue de différence entre un réacteur de 20 cm de longueur et un autre de 5 cm. Les flammes multiples deviennent de plus en plus faibles au fur et à mesure que les volumes des réacteurs diminuent. La première, elle, est moins influencée. Elle reste pratiquement seule pour les très petits volumes.

Comme nous l'avons montré en établissant les diagrammes, le nombre des flammes dépend beaucoup des paramètres P. T. C. Il doit être lié à la consommation du mélange par flamme et à l'épuisement du réactif minoritaire. Nous avons vu sur les différentes isothermes que le nombre maximum de flammes se produit pour la même concentration que le maximum d'extension du premier domaine. Ce rapport combustible/comburant représente ainsi une sorte de « stœchiométrie » de basse température correspondant à 1 mole d'hydrocarbure pour deux molécules d'oxygène. Il serait intéressant de comparer à ce point de vue le comportement des autres hydrocarbures. BLANCHARD (78) a montré que, dans le cas de la réaction lente de l'éther diéthylique, la consommation est aussi d'une molécule d'éther pour deux d'oxygène.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas encore possible de relier par des équations les

différents paramètres, le nombre de flammes et leurs limites. Les diagrammes nous indiquent simplement la variation paramétrique qu'il faut provoquer pour passer d'un nombre de flammes à un autre.

VI. ASPECT CHIMIQUE DE LA COMBUSTION A BASSE TEMPÉRATURE DES HYDROCARBURES SATURÉS

Le but de notre travail est d'obtenir, à partir des limites et de leurs perturbations, des renseignements susceptibles d'étayer les schémas réactionnels plus ou moins hypothétiques qui conduisent aux produits finals détectés par analyse chimique. Nous avons vu qu'à chaque domaine particulier de flamme froide et flamme de second stade, il doit être possible d'attacher un mécanisme prédominant. Celui-ci est souvent difficile à expliquer chimiquement dans le détail. Mais au-dessus des particularités locales, il existe un mécanisme général, qualitativement le même dans tout le diagramme, et qui les comprend toutes. C'est ce mécanisme que nous voudrions étudier maintenant.

La plupart des schémas réactionnels proposés jusqu'à ce jour ne concernent que le début de la réaction et sont donc extrêmement incomplets. Il est en effet impossible, étant donné l'état de nos connaissances, de traiter la question dans son ensemble. Une description complète devrait tenir compte des réactions expliquant la flamme froide, la périodicité, l'hétérogénéité, les pyrolyses, les condensations, les inhibitions, etc. A partir des deux molécules initiales, il faudrait tenir compte de plusieurs dizaines de corps et peut-être de plus d'une centaine de réactions différentes.

Nous avons simplement l'intention de reprendre les points importants connus actuellement en les complétant par des hypothèses, en général assez évidentes, permettant d'obtenir une plus grande systématisation.

1. CARACTÈRE RADICALAIRE.

Toutes les réactions constituant les schémas réactionnels de l'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures saturés sont radicalaires. Elles peuvent être classées en deux groupes :

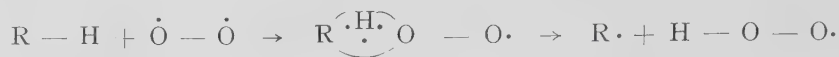
— Les réactions radicaux-radicaux qui sont des réactions de rupture de chaînes. Elles se produisent en phase gazeuse ou sur la paroi.

— Les réactions des radicaux sur les molécules. Elles se font probablement par l'intermédiaire d'un complexe d'addition à trois électrons du radical sur une liaison de la molécule. Ce complexe peut ensuite se détruire soit par formation d'un autre radical et rupture de la liaison précédente (c'est un cas de propagation de chaîne), soit par régénération du même radical dont la durée de vie a été augmentée (c'est un cas d'inhibition).

2. ATTAQUE DE L'HYDROCARBURE PAR L'OXYGÈNE.

WALSH (85) a constaté que les énergies d'activation des réactions avec NO_2 de différents composés variaient dans le même sens que leur premier potentiel d'ionisation. (On sait que NO_2 possède un électron célibataire). Il a déduit de ceci que la réaction initiale était probablement la formation d'un composé d'addition. Il a ensuite postulé que les autres radicaux libres devaient se comporter de la même manière que NO_2 . La molécule d'oxygène comme celle de NO_2 est paramagnétique. On peut la considérer comme un biradical avec deux électrons non couplés. La réaction initiale est probablement, comme nous avons dit précédemment, un composé d'addition à trois électrons entre la covalence $\text{C}-\text{H}$ qui va se rompre et un électron célibataire de la molécule d'oxygène. Malheureusement peu de travaux théoriques ont été effectués sur les complexes intermédiaires formés à partir de molécules saturées. La nature des orbitales des atomes liés est très importante. Ainsi le complexe $\text{H}-\text{H}-\text{H}$ est linéaire à cause des orbitales s alors que la réaction $\text{H} \cdot + \text{HCl}$ conduit

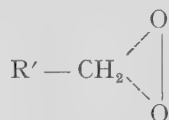
à un composé triangulaire. Nous représenterons simplement la réaction initiale d'oxydation de la manière suivante :



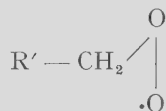
3. FORMATION DE PEROXYDES.

La réaction des radicaux $R\cdot$ et $\dot{O}-\dot{O}$ ne présente pas de difficulté. Par contre la stabilité et l'évolution ultérieure du radical $R-O-O\cdot$ est encore assez mystérieuse. Par analogie avec les résultats obtenus en phase liquide, tous les auteurs supposent la formation intermédiaire de l'hydroperoxyde ROOH suffisamment stable pour s'accumuler.

UBBELHODE (86) a postulé que le radical $R-O_2\cdot$ pouvait se stabiliser en perdant par choc l'énergie de la réaction ($R\cdot + O_2$) très exothermique. Il a proposé une structure de la forme suivante :



qui est assez vraisemblable si on pense que le radical $R-O_2\cdot$, à cause des directions de valence de l'oxygène, doit avoir une forme triangulaire :



Ce serait cette forme qui faciliterait l'interaction des orbitales de la liaison $\cdot C-H$ et de l'oxygène. Ce radical peut être comparé à $HO_2\cdot$, radical qui a été mis en évidence expérimentalement par l'intermédiaire de l'ion HO_2^- . L'interaction postulée par UBBLHODE entrerait alors dans la catégorie des réactions radicaux molécules, se faisant à l'intérieur d'une même molécule. Néanmoins le peroxyde $R-O-OX$ (avec $X = H$ ou R') qui se forme ensuite a une place importante dans l'oxydation. Sa décomposition se fait par l'intermédiaire de la rupture de la liaison $O-O$ avec formation de radicaux $RO\cdot$.

4. ROLE DES RADICAUX $R-O\cdot$.

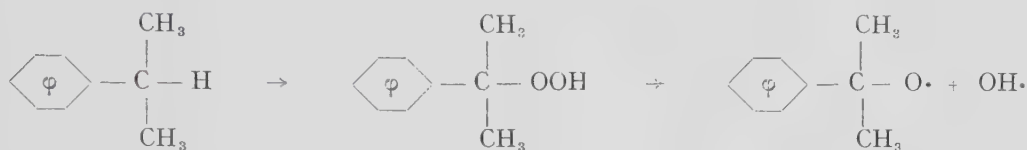
Parmi tous les radicaux $R-O\cdot$, seul $CH_3O\cdot$ a jusqu'à présent été mis en évidence par l'intermédiaire de son ion CH_3O^+ par INGRAM (87). BELL, RALEY, RUST, SEUBOLD et VAUGHAN (88) ont montré que les radicaux $R-O\cdot$ avaient un rôle fondamental dans le mécanisme de l'oxydation. STYLE et WARD (89) ont postulé leur existence pour expliquer les spectres de fluorescence, obtenus dans l'ultraviolet, des nitrites et nitrates. RUST, SEUBOLD, VAUGHAN (90) ont pu avoir une idée de la stabilité de différents radicaux $RO\cdot$ en mesurant la quantité d'alcool formée par la réaction :



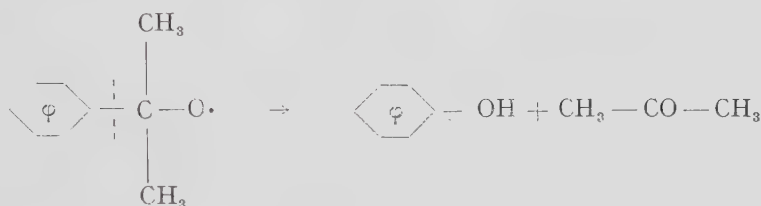
Cette réaction est d'autant plus importante que le radical $RO\cdot$ est plus stable et la pression plus élevée. L'accumulation de l'alcool à haute pression a été constatée par plusieurs auteurs (voir par ex. PEASE) (91) et (92). Nous avons déjà vu que RICE et RODOWSKAS (54) ont été les premiers à postuler la réaction :



Sauf peut-être dans le cas du méthane, il est probable que le formaldéhyde est, dans les réactions d'oxydation, presque toujours formé par l'intermédiaire d'un radical $\text{RO}\cdot$. NEUMANN et FEKLIKOF (94) ont montré, en utilisant des atomes marqués, que le formaldéhyde provenait de tous les atomes de carbone d'une molécule de butane. Cette constatation est conforme à la théorie précédente. La dégradation de la molécule se fait probablement atome par atome avec à chaque étape formation de peroxyde puis de $\text{RO}\cdot$ et rupture de la liaison $\text{C}-\text{C}$ en α de la liaison $\text{C}-\text{O}$. C'est probablement l'effet inductif de l'oxygène radicalaire qui, en attirant à lui les électrons de la molécule, affaiblit les liaisons voisines et en particulier la liaison $\text{C}-\text{C}$. L'oxydation en phase liquide de l'isopropylbenzène en phénol et acétone a été expliquée de la même manière par :



puis rupture du radical $\text{R}-\text{O}\cdot$.



5. ÉTUDE DU MÉCANISME DE L'OXYDATION SUR LES DIFFÉRENTS ATOMES DE CARBONE D'UN HYDROCARBURE.

Nous avons jusqu'à présent supposé l'existence d'un seul peroxyde. Il est bien évident que tous les atomes de carbone de la molécule peuvent réagir plus ou moins facilement en donnant naissance à plusieurs peroxydes. Les travaux faits en solution (voir par ex. TWIGG) (95) peuvent donner une idée de cette réactivité. Dans un hydrocarbure linéaire ce sont surtout les carbones secondaires et en particulier ceux voisins des extrémités qui réagissent le plus facilement. Mais la réactivité des carbones primaires n'est pas négligeable.

Nous examinerons les schémas réactionnels propres aux différents atomes de carbone.

Carbones primaires.

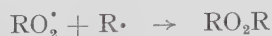
Le radical peroxyde $\text{RO}_2\cdot$ peut évoluer de plusieurs manières pour propager une chaîne.

Formation d'hydroperoxyde.



Cette réaction, d'après UBBELHODE, est légèrement endothermique. Elle ne doit donc utiliser qu'une fraction des radicaux.

Formation de peroxyde double.



Cette réaction est, comme celle de tous les radicaux, très facile ; l'énergie d'activation nécessaire pour lier deux radicaux est en effet pratiquement nulle. Mais comme le nombre de chocs entre

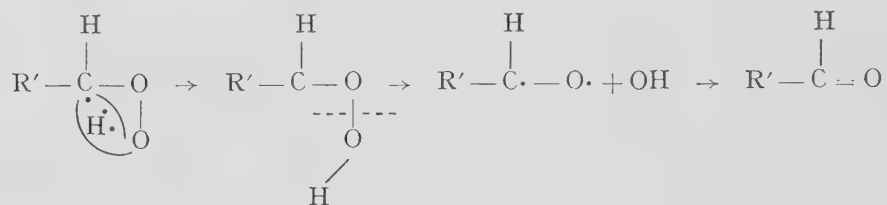
radicaux est relativement rare, elle ne doit aussi utiliser qu'une fraction du $\text{RO}_2^\bullet$. Nous représenterons toujours ces deux catégories de peroxydes par le symbole $\text{RO}_2 \text{X}$.

Formation d'aldéhyde supérieur.

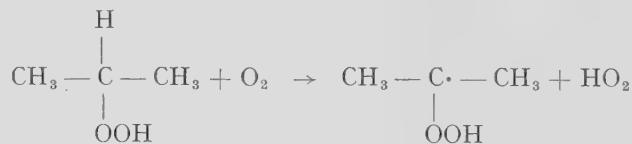
La réaction $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{R} - \text{CHO} + \text{OH}^\bullet$ souvent utilisée par de nombreux auteurs pour expliquer la formation importante d'aldéhyde peut, à notre avis, s'expliquer de la manière suivante : Le radical $\text{R}' - \text{CH}_2 - \text{O}$ est caractérisé par sa forme triangulaire et la proximité d'une liai-



son $\text{C} - \text{H}$ avec l'orbitale libre de l'oxygène. Son évolution se fait probablement de la manière suivante, par l'intermédiaire d'un complexe à trois électrons pouvant être celui d'UBBELHODE :



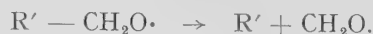
La rupture de la liaison $\text{O} - \text{O}$ s'expliquerait alors plus facilement à l'intérieur d'un radical et le réarrangement final donnerait l'aldéhyde. La probabilité d'une telle réaction monomoléculaire est probablement plus grande que celle de la réaction bimoléculaire conduisant à l'hydroperoxyde. Notre manière d'interpréter cette réaction se rapproche des idées de MALHERBE et de WALSH (96). Ces auteurs prétendent que l'oxygène favorise la décomposition des peroxydes par formation d'un hydroperoxyde radicalaire.



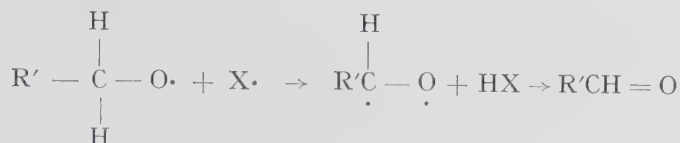
Ils appuient cette hypothèse sur le fait qu'à une certaine température pour provoquer une explosion, la pression partielle de peroxyde nécessaire dans un mélange avec l'air est inférieure à celle nécessaire avec le peroxyde pur. De toute manière la rupture de la liaison $\text{O} - \text{O}$ avec ou sans intervention d'oxygène ne se fait pas automatiquement. Étant donné que son énergie est de l'ordre de 30 kcal, elle a donc besoin de recevoir une activation extérieure.

Évolution ultérieure.

Le radical $\text{RO}^\bullet$ conduit, comme nous l'avons vu, au formaldéhyde par la réaction :



Il pourra aussi, étant donnée la faiblesse de la liaison $\text{C} - \text{H}$ en α de $\text{C} - \text{O}$ due aux mêmes causes que celle de la liaison $\text{C} - \text{C}$, réagir avec certains radicaux pour donner un aldéhyde supérieur.



ainsi que des composés $\text{R}' - \text{OX}$ relativement stables (surtout des alcools).

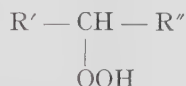
L'attaque d'un carbone primaire produit donc dans les premiers stades de la réaction, en plus des divers peroxydes et de l'eau oxygénée, du formaldéhyde et un aldéhyde supérieur ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Carbones secondaires.

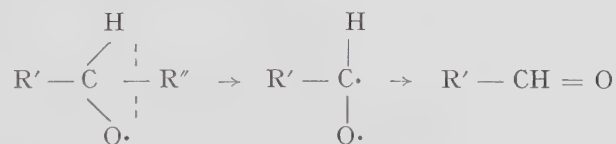
Le radical $\text{R}' - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{R}''$ donne un peroxyde $\text{R}' - \text{C} - \text{R}''$ qui évolue de plusieurs manières.



Formation d'un hydroperoxyde ou d'un peroxyde double.



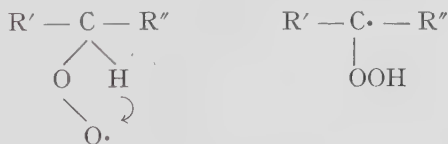
puis d'un radical $\text{RO} \cdot$ avec rupture de la plus faible des deux liaisons $\text{C} - \text{C}$ en α par rapport à $\text{C} - \text{O}$:



L'aldéhyde formé a donc un nombre d'atomes de carbone plus petit que la molécule initiale.

Formation d'un hydroperoxyde radicalaire.

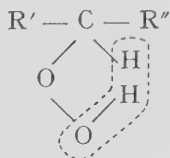
Il se forme comme dans le cas des carbones primaires un hydroperoxyde radicalaire :



puis d'une cétone après rupture de la liaison $\text{O} - \text{O}$.



Cette manière de voir peut être une explication de la prétendue « déshydratation » :



Formation d'un hydroperoxyde double.

Le peroxyde $R - OO\cdot$ peut aussi prendre un atome d'hydrogène sur un carbone voisin. A cause de la forme en zig-zag des molécules, ce carbone est celui en β . Ce fait a été constaté par THOMAS et GRANDALL (97) qui ont montré la formation dans la combustion du butane de β -aldéhyde-cétone et dans celle du pentane de β -dicétone.

Le début de la combustion des carbones secondaires conduit donc à des cétones ayant le même nombre d'atomes de carbone, et à des aldéhydes en ayant un moins grand nombre.

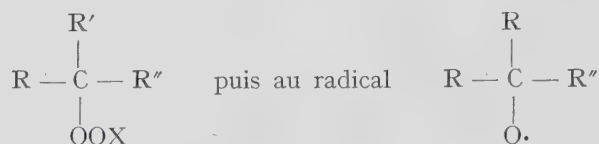
Carbones tertiaires.

Les différentes possibilités de réaction sont moins nombreuses.

Le radical

$$\begin{array}{c} R' \\ | \\ R - C - R'' \\ | \\ \cdot \end{array}$$

conduit à un peroxyde



La rupture de la liaison $C - C$ la plus faible donne finalement aussi une cétone. BATTEN, GARDNER et RIDGE (74) ont montré que l'accumulation de l'acétone suit à peu près la courbe de variation de la pression dans la réaction lente de l'isobutane.

C'est probablement la formation de cétones s'oxydant difficilement dans les conditions normales des flammes froides d'hydrocarbures qui est en partie cause du relèvement des limites des flammes de deuxième stade et par conséquent du pouvoir antidétonant des hydrocarbures ramifiés. Plus les ramifications sont nombreuses, plus la quantité de cétone est grande par rapport à celle des aldéhydes, et plus l'inflammation du mélange rendue possible normalement par la présence des aldéhydes est difficile.

6. COMPLICATION ULTÉRIEURE DES MÉCANISMES.

Les réactions que nous venons d'envisager : formation et destruction des peroxydes, accumulation et combustion des aldéhydes et des cétones sont les réactions fondamentales de l'oxydation à basse température. Elles se produisent aussi sur les radicaux et molécules plus petites produites pendant l'évolution du système à partir des molécules initiales.

Nous passerons maintenant en revue les complications possibles dont certaines ont déjà été envisagées au cours de ce travail. Nous serons forcément moins précis étant donné l'état de nos connaissances sur ces questions.

Blocage et périodicité des flammes froides.

Ils ne sont pas liés à des réactions particulières. Cet avis, comme nous l'avons vu, n'est pas partagé par tous les auteurs. C'est probablement la variation relative des vitesses de formation et de destruction des peroxydes en fonction de la température qui bloque la flamme froide pendant le cours de la réaction et permet ainsi la périodicité.

Perturbation des réactions fondamentales par l'état d'avancement de la réaction.

Nous avons vu que l'exemple des flammes multiples à ce point de vue est assez frappant. L'influence probable des aldéhydes supérieurs sur ces flammes peut être due à une condensation avec les peroxydes. L'hydroxyperoxyde ainsi formé que l'on trouve souvent dans les analyses aurait une liaison $O - O$ pouvant se rompre plus facilement. Cette hypothèse a été déjà proposée par plusieurs auteurs pour la réaction lente. Mais on peut aussi supposer plus simplement qu'il se produit un remplacement plus ou moins grand des peroxydes d'hydrocarbures par des peroxydes d'aldéhydes moins stables. Le rôle très important du formaldéhyde qui est à la fois un produit de fin de réaction et un inhibiteur de la peroxydation à basse température, un promoteur de la flamme de second stade à haute température, est loin d'être éclairci au point de vue chimique. Nous avons vu aussi que son action est probablement importante dans le deuxième domaine de la première flamme froide. Rappelons le rôle de l'eau oxygénée qui n'est pas réactif et se comporte comme un produit de fin de réaction à basse température tandis qu'à haute température, il est un inhibiteur de la flamme de second stade.

Oxydation de tous les produits intermédiaires.

Elle est évidemment très importante. Dans ce domaine, ce dont il faut tenir compte est à notre avis surtout le rôle de l'oxydation des aldéhydes dans la réaction qui mène à la flamme du second stade.

Caractère hétérogène de la réaction complexe.

Nous ne connaissons encore à l'heure actuelle que très peu de choses à ce sujet. Il est certain que la plupart des réactions élémentaires formant la réaction complexe sont influencées par la paroi. Il est difficile par exemple de séparer son rôle physique de refroidissement de son influence stabilisatrice dans la recombinaison des radicaux. Deux catégories d'expériences sont utilisées pour étudier le caractère hétérogène des réactions d'oxydation :

— Variation de l'influence de la paroi, en fonction de sa nature, sur les limites. Elle est presque toujours très faible sur les limites des flammes froides, sauf dans des cas particuliers, par exemple celui du dépôt de carbone où nous avons observé un effet spécifique.

— Variation du rapport surface/volume. Nous avons observé que les flammes multiples sont beaucoup plus sensibles à ce rapport que la première.

Pyrolyse.

Tous les composés envisagés subissent plus ou moins l'influence destructrice de la température. LETORT et NICLAUSE (93) ont montré que la pyrolyse est surtout induite par l'oxygène. Le résultat de cette action est la formation de molécules plus petites : hydrogène, méthane, éthyléniques, etc., auxquelles vient s'ajouter l'oxyde de carbone provenant de la décomposition des aldéhydes.

Inhibition.

On range dans cette catégorie des quantités de réactions encore mal connues. L'inhibition homogène est, à notre avis, très souvent le résultat d'une combinaison labile entre un radical et une molécule. Cette union augmente la durée de vie du radical et diminue ainsi la vitesse de la réaction. En général, presque toutes les molécules, et en particulier les hydrocarbures, peuvent être considérées

comme des inhibiteurs des réactions radicalaires, mais les plus efficaces sont celles qui ont des électrons très délocalisés pouvant plus facilement être mis en commun avec un radical : carbures benzéniques, éthyléniques, molécules à groupement basiques. La production d'éthyléniques dans une oxydation est donc une sorte d'auto-inhibition. Dans certains cas, l'inhibition peut être due à une compétition, par exemple celle existant dans l'oxydation entre les aldéhydes et les hydrocarbures. La nature de l'inhibition des flammes froides par le formaldéhyde n'est pas encore éclaircie.

Le problème de l'inhibition est en général mal défini. On examine, suivant les cas, le relèvement des limites, l'augmentation de la période d'induction, la diminution de la vitesse de la réaction lente, la diminution de l'intensité de la flamme. Or, toutes ces grandeurs ne varient pas forcément d'une manière cohérente étant donné la complexité des phénomènes. Il en résulte évidemment une très grande difficulté d'interprétation.

VII. POSSIBILITÉ D'EMPLOI DE LA MÉTHODE DE L'ÉTAT QUASI STATIONNAIRE POUR REPRÉSENTER LE COMPORTEMENT DE L'OXYDATION A BASSE TEMPÉRATURE

La théorie des réactions en chaînes de SEMENOFF permet l'étude de l'inflammation à haute température où les limites et les retards à l'inflammation suivent des lois plus simples. FRÉLING (36) a montré par exemple que le minimum des domaines d'explosion en fonction de la concentration se rapproche d'autant plus du mélange stœchiométrique que la température est plus élevée. On sait aussi que la plupart des limites des flammes normales peuvent être représentées par une équation de la forme :

$$\log p = \frac{A}{T} + C$$

Tout se passe donc comme si la réaction complexe d'oxydation se simplifiait d'une manière d'autant plus importante que la température est plus élevée.

Pour les composés présentant une inflammation de basse température, la représentation des faits est plus délicate. Il y a alors une accumulation de produits intermédiaires ou dégénérescence qui conditionne les limites. Deux méthodes mathématiques peuvent être employées, la théorie des réactions en chaînes dégénérées et la méthode de l'état quasi stationnaire. La théorie des réactions en chaînes dégénérées de SEMENOFF n'a pas été développée suffisamment et conduit, en ce qui concerne les retards, à une équation qui n'est que partiellement en accord avec l'expérience. Il n'y a eu que très peu de tentatives d'application de la méthode de l'état quasi stationnaire. CULLIS et HINSHELWOOD (98), à partir d'un schéma simple, ont pu prévoir la variation de la vitesse maximum d'oxydation lente du pentane en fonction des concentrations en oxygène et en hydrocarbure avec un accord assez satisfaisant. NICLAUSE (35), à partir d'un schéma aussi simple, a représenté la vitesse d'accumulation des peroxydes et prévu ainsi théoriquement le comportement de l'acide peracétique dans l'oxydation lente de l'acétaldéhyde. MALHERBE et WALSH (9), à partir d'un autre schéma, assez hypothétique, ont obtenu l'équation :

$$\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = A + B(\text{ROOH})$$

A et B étant des fonctions des différentes constantes de vitesse et des concentrations de RH et O₂.

Cette équation est formellement identique à celle de la théorie des réactions en chaînes :

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \varphi(n)$$

En identifiant ROOH avec n , ces auteurs ont effectué la première tentative d'unification des deux théories dans le cas de l'oxydation. Malheureusement il est facile de voir qu'avec des schémas assez différents au départ, on peut sans beaucoup de difficultés obtenir d'autres équations formellement semblables. Quant à leur confrontation avec l'expérience, elle est pratiquement impossible étant donné que la plupart des constantes de vitesse ne nous sont pas connues. La connaissance du schéma réactionnel exact, tout au moins dans ses grandes lignes, est donc le problème le plus important de la combustion à basse température. Cette connaissance doit comprendre aussi les constantes de vitesse et les énergies d'activation des différentes réactions. Ceci acquis, on pourra alors, en faisant des simplifications plus ou moins justifiées, par exemple en admettant l'existence d'un seul peroxyde, prévoir le comportement de ce peroxyde par l'équation de sa vitesse. Les conditions d'explosion, c'est-à-dire les caractéristiques de la flamme froide (limites et périodes d'induction) pourront être obtenues par l'intégration de cette équation à condition que l'on connaisse les fonctions représentant les variations de RH et O₂ avec le temps. On pourra par exemple, pour obtenir la limite d'une isotherme, poser que la flamme froide se produira pour toutes les concentrations en peroxydes égales ou supérieures à une certaine constante déterminée expérimentalement.

Étant donné les divergences que nous avons constatées entre les équations empiriques et théoriques sur les retards, il n'y a pas de raison pour que l'équation obtenue en appliquant la méthode de l'état stationnaire soit absolument identique à celle de la théorie des réactions en chaîne. Celle de NICLAUSE est en effet assez différente et de la forme suivante :

$$\frac{d(\text{RO}_2\text{H})}{dt} = A [B + C (\text{ROOH})]^{1/2} - D (\text{ROOH})$$

VIII. IMPORTANCE DE LA CONNAISSANCE DU MÉCANISME DE LA COMBUSTION A BASSE TEMPÉRATURE AU POINT DE VUE DES APPLICATIONS

Bien que notre travail n'ait absolument pas été envisagé sous l'angle des applications, nous voulons, pour terminer, essayer de donner une idée de l'importance pratique qu'ont les études sur la combustion à basse température et les applications qui en découlent. Ces applications concernent trois directions principales :

- La combustion dans les moteurs diesels.
- Le cognement parasite des moteurs à allumage commandé, improprement appelés moteurs à explosion.
- La production des composés intermédiaires de l'oxydation.

1. LA COMBUSTION DANS LES DIESELS.

C'est une auto-inflammation de basse température en deux temps à pression élevée. Un carburant est d'autant plus inflammable que sa limite se situe à plus basse température et que ses périodes d'induction sont plus courtes. Dans des conditions bien déterminées, l'indice de cétène mesure cette propriété. En vue d'améliorer les caractéristiques de ce carburant, on lui ajoute souvent différents produits : peroxydes, dérivés nitrés organiques, etc., qui abaissent la limite d'auto-inflammation de basse température et diminuent les périodes d'induction. La connaissance du mécanisme chimique de l'inflammation et en particulier l'explication de la faible influence de la pression sur les périodes d'induction des flammes froides et de second stade permettront peut-être de modifier d'une manière plus rationnelle ses caractéristiques.

2. LE COGNEMENT PARASITE DES MOTEURS A ALLUMAGE COMMANDÉ.

Ce phénomène est aussi une auto-inflammation de basse température avec détonation subie par les gaz non encore brûlés par la flamme provenant de l'étincelle électrique. Cette inflammation parasite crée une perturbation dans la marche du piston, détériore et diminue le rendement du moteur. Les propriétés antidétonantes des combustibles, c'est-à-dire leur possibilité de ne pas donner lieu au cognement, sont liées à l'élévation de leur limite de basse température et à l'augmentation de leurs périodes d'induction. C'est l'indice d'octane qui les caractérise. Les liens que l'on constate entre cet indice et la structure des hydrocarbures ont été très étudiés. Par contre les processus des inhibitions homogènes (par ex. à l'aide des amines aromatiques) et hétérogènes (par ex. avec les oxydes de Pb provenant du plomb tétraéthyl) sur les différentes étapes de la flamme froide et de la flamme de second stade sont encore mal connus. Ils sont liés, là aussi, à la connaissance du mécanisme de l'oxydation non perturbée. Dans ce domaine, l'influence du carbone déposé sur la paroi du cylindre est, comme nous l'avons déjà dit, très importante. Il convient donc en particulier de continuer à préciser son influence sur les flammes froides et de deuxième stade. L'obtention de combustibles à indices d'octane toujours plus élevés dépend aussi de la connaissance du mécanisme de l'oxydation et de l'auto-inflammation qu'on cherche à éviter.

3. LA PRODUCTION DE PRODUITS INTERMÉDIAIRES DE L'OXYDATION.

De nombreuses tentatives ont été faites pour obtenir en phase gazeuse, à partir des hydrocarbures naturels, des produits d'oxydation partielle. Les résultats ont toujours été assez décevants parce que les rendements sont faibles et la complexité des mélanges obtenus très grande. Il est toujours nécessaire de faire des recyclages et de mettre en œuvre des méthodes délicates pour les séparations. Contrairement aux deux catégories précédentes qui se rapprochent plutôt des études statiques, il est nécessaire ici d'employer des méthodes dynamiques pour obtenir une quantité de produits appréciable. Des résultats intéressants, c'est-à-dire une accumulation de produits aussi spécifique que possible, sont recherchés par l'étude des conditions adéquates de température, pression, concentration et temps de contact. De nombreux travaux industriels ont essayé de déterminer ces conditions paramétriques. Malheureusement la plupart des auteurs ne tiennent absolument pas compte de la morphologie de la combustion des gaz qu'ils étudient. Ceci est très important, car c'est toujours au voisinage des limites que se trouvent les accumulations les plus grandes. En procédant de la sorte, il est tout à fait normal d'observer des variations de rendement extrêmement grandes et « inexplicables ». Une connaissance plus complète des mécanismes permet déjà et permettra surtout plus dans l'avenir de limiter le nombre des essais en faisant ainsi une recherche plus raisonnée.

Nous examinerons rapidement les différentes tentatives de préparations de composés intermédiaires à partir des molécules présentant une inflammation de basse température (c'est ainsi que nous ne nous occuperons pas, par exemple, de la préparation du formaldéhyde à partir du méthane). Nous séparerons les essais réalisés avec et sans catalyseur.

Sans catalyseur.

Les essais ont été faits avec l'air soit à la pression atmosphérique, soit à des pressions plus élevées. La vapeur d'eau a été souvent employée comme diluant pour éviter la flamme du deuxième stade.

Préparation des peroxydes.

Comme cela est évident d'après le rôle des peroxydes dans les flammes froides, c'est immédiatement en dessous de leur limite d'auto-inflammation que se fait l'accumulation maximum. Le mélange complexe que l'on obtient n'est pas séparé et directement employé dans le blanchiment.

Préparation de l'eau oxygénée.

La quantité maximum est obtenue pour des mélanges riches en hydrocarbures (80 %) et pour des températures correspondant à celles du deuxième domaine des flammes froides (environ 400° C). Dans ces conditions, en effet, une grande partie de l'oxygène est utilisée uniquement pour des réactions initiales dont fait partie la production de H_2O_2 .

Préparation de mélanges complexes d'aldéhydes, de cétones, d'alcools, d'acides, etc.

On les obtient surtout dans les domaines de température correspondant aux flammes froides. L'influence du temps de contact est là aussi extrêmement importante, car la plupart de ces produits ne sont pas stables dans les conditions de leur préparation.

Avec catalyseurs homogènes et hétérogènes.

Devant la complexité des mélanges obtenus par la condensation des gaz à la sortie du réacteur, on a été amené à travailler avec des catalyseurs en espérant que ceux-ci orienteraient d'une manière plus spécifique l'oxydation. Les catalyseurs employés sont nombreux et variés mais, là aussi, l'empirisme absolu est de règle. Une connaissance plus approfondie de l'effet de ces catalyseurs pourrait provenir de l'étude systématique de leur action perturbatrice sur les limites. Par exemple pour la catalyse hétérogène, on pourrait, en partant de la connaissance la plus complète de la morphologie d'auto-inflammation, modifier peu à peu les parois par addition du catalyseur et évoluer vers une réaction de plus en plus hétérogène. On aurait alors une idée du comportement des réactions liées aux différentes limites en présence du catalyseur.

Toutes ces études doivent si possible être faites sur des corps purs. On pourra ensuite progressivement passer au mélange complexe industriel. L'étude systématique de la combustion des mélanges d'hydrocarbures n'a pratiquement pas été commencée à l'heure actuelle.

CONCLUSION

Dans l'introduction de notre travail, nous avons essayé de présenter les limites d'auto-inflammation d'une manière différente de ce qui est envisagé habituellement. Nous avons fait une mise au point rapide des études entreprises jusqu'à ce jour sur l'inflammation à basse température des différents composés organiques. Le cas du méthane a été plus particulièrement envisagé. Nous avons essayé de présenter le problème de son inflammation à « basse température » tel qu'il se pose actuellement aux chercheurs. Nous avons ensuite passé en revue et critiqué les différentes méthodes employées pour ces études.

Avec l'intention d'essayer de comprendre un peu plus le mécanisme chimique de l'oxydation du pentane, nous avons précisé la morphologie de son auto-inflammation à basse température qui en est « un miroir un peu déformant ». Nous avons en particulier établi les points suivants :

Contrairement à ce qu'on admet couramment, les flammes froides se produisent pratiquement pour n'importe quelle concentration. Si la température et la pression sont adéquates, il suffit d'introduire une très faible quantité de pentane dans l'oxygène (moins de 1 %) ou bien d'oxygène dans le pentane (moins de 5 %) pour obtenir l'inflammation. Le cas des hydrocarbures plus lourds est probablement identique ainsi que celui des hydrocarbures légers voisins. Nos résultats posent ainsi le problème de la pyrolyse des hydrocarbures induite par des traces d'oxygène à basse température dans une zone où elle n'a pas encore été étudiée avec précision.

Les zones d'existence des flammes multiples ont été précisées. A haute température, leurs domaines ne peuvent pas être limités. Le deuxième domaine de la première flamme existe pour des concentrations inférieures à 50 % de pentane. Son importance augmente avec la concentration en oxygène. Son maximum d'extension au point de vue pression se trouve au voisinage de 7 % en hydrocarbure. Il lui correspond probablement un mécanisme chimique d'oxydation très poussé comportant en particulier une très faible accumulation de produits intermédiaires.

C'est à la même concentration de 33,33 % en hydrocarbure que le premier domaine de la première flamme et ceux des flammes multiples ont le maximum d'extension. C'est aussi à cette même concentration, qui ne varie pas avec la température, que se trouve le nombre maximum de flammes. Elle constitue ainsi une sorte de « stœchiométrie » de la réaction de basse température et le rapport ainsi déterminé de 1 mole de pentane pour 2 moles d'oxygène correspond à l'utilisation maximum des deux réactifs.

Le domaine d'existence de l'inflammation en deux stades a été partiellement précisé. La concentration correspondant à son maximum d'extension se trouve aussi au mélange 1-2. Cette constatation renforce la théorie qui postule la naissance de la flamme du second stade dans les produits de la flamme froide.

L'existence des zones de flammes froides multiples n'est pas liée à une superposition partielle des deux domaines de la première flamme froide comme cela avait été envisagé il y a quelques années.

Dans le domaine de l'oxydation lente, nous avons indiqué l'existence d'une contraction à basse température, due probablement à la formation de peroxydes ; nous avons aussi montré que la variation nulle de pression observée parfois pendant une partie de la période d'induction, ainsi que le coefficient négatif de température de la contraction, se comprend facilement si on suppose l'existence de deux groupes de réactions faisant respectivement diminuer et augmenter la pression. Nous avons signalé l'existence, à la fin de la réaction lente, d'un point singulier. Ce point traduit l'existence de deux mécanismes, caractérisés par des énergies d'activation très différentes et liés probablement aux deux inflammations.

Dans l'étude de la période d'induction des explosions, nous avons en particulier précisé celle de l'inflammation en deux stades et montré que sa variation est très faible avec la pression. Nous avons mis en évidence sur les courbes des périodes d'induction des flammes multiples l'existence, à une certaine température, d'un point singulier qui varie avec la pression. L'ensemble de ces points reportés sur les diagrammes pression-température limite une zone où le mécanisme chimique se différencie de celui de basse température et se manifeste par une variation très faible des périodes d'induction avec la température. Nous avons fait l'hypothèse que cette zone est probablement liée au deuxième domaine de la première flamme froide.

En étudiant la forme des enregistrements des flammes et leur importance, nous avons montré que la première flamme est presque toujours différente des autres, que l'intervalle entre les flammes multiples et leur importance augmentent régulièrement de la seconde à la dernière. Nous avons indiqué que ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de la concentration avec le temps de produits intermédiaires perturbateurs (probablement des aldéhydes).

Cherchant à préciser le rôle de certains produits intermédiaires dans l'oxydation, nous avons étudié l'influence de leur addition préalable au mélange sur les limites. Nous sommes parti pour cela du raisonnement suivant : l'action que nous allons mettre en évidence sur une limite en ajoutant un corps se produisant normalement dans l'oxydation, va dans le même sens et ne fera qu'amplifier celle déjà exercée par ce même corps dans la combustion non perturbée. Nous avons montré que l'eau oxygénée est probablement un produit de fin de réaction et non un peroxyde critique. Elle inhibe à haute température la réaction conduisant à la flamme de second stade. Les aldéhydes supérieurs à basse température et le formaldéhyde à haute température jouent un rôle important dans la réaction lente qui suit la première flamme froide et conduit à l'inflammation en deux stades. Nous avons

essayé de montrer avec un certain nombre d'arguments que c'est probablement la disparition du formaldéhyde considéré comme un inhibiteur qui est à l'origine de l'existence du deuxième domaine.

Nous avons enfin montré le rôle spécifique des dépôts de carbone : disparition des flammes multiples au détriment d'une réaction exothermique et probablement hétérogène, prenant naissance dans les produits de la première flamme froide.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons examiné un certain nombre de problèmes relatifs à la combustion de basse température.

Nous avons vérifié la propagation des explosions froides récemment mise en évidence et étudié le cas des flammes multiples et de l'inflammation en deux stades.

Nous avons fait une mise au point du problème de l'émission lumineuse due à la fluorescence du formaldéhyde et montré les différents stades de l'évolution des idées à ce sujet.

En partant de considérations purement empiriques, nous avons été amené à introduire un terme soustractif τ_0 à la période d'induction pour tenir compte de sa très faible variation avec la pression. En développant l'équation obtenue, nous sommes arrivé à la conclusion que la loi de SEMENOFF généralement applicable aux hautes températures ne peut être qu'une toute première approximation à basse température. Il faut admettre alors l'équation suivante :

$$\tau p^n e^{-E/RT} = f(p, T)$$

La fonction f variant peu avec P et T dans un petit intervalle paramétrique.

Nous avons complété les mécanismes chimiques de l'oxydation déjà proposés par de nombreux auteurs en essayant d'envisager plus particulièrement les étapes élémentaires de la réaction. Pour cela nous avons appliqué la théorie du complexe à trois électrons aux réactions avec l'oxygène moléculaire. Nous avons envisagé pour le radical $ROO\cdot$ la possibilité de donner, par l'intermédiaire d'un complexe triangulaire, un hydroperoxyde radicalaire facilement décomposable et plus probable que l'hydroperoxyde normal.

Nous avons essayé de préciser le caractère radicalaire ainsi que le problème de l'inhibition des réactions d'oxydation.

Nous avons enfin jeté les bases d'une utilisation possible de la méthode de l'état quasi stationnaire.

Pour résumer nos idées sur l'auto-inflammation du pentane à basse température, en tenant compte de nos travaux, nous proposons la description suivante qui est probablement valable pour les hydrocarbures voisins.

Dans la réaction d'oxydation lente dont la vitesse ne devient pratiquement nulle qu'à très basse température, on peut à tout moment constater l'existence d'une suite de réactions : formation et destruction des peroxydes suivies de la formation et de la combustion des aldéhydes par l'intermédiaire d'autres peroxydes. Ces différentes étapes ont plus ou moins d'importance suivant le moment choisi. C'est ainsi que la réaction de formation des peroxydes se produit presque seule au début de la réaction. Ensuite il s'agit surtout d'une formation accélérée suivie d'une décomposition de plus en plus rapide de ces mêmes peroxydes ; leur concentration en fonction du temps passe alors par un maximum. En fin de réaction, c'est surtout la combustion des aldéhydes qui prend de l'importance. La réaction s'arrête quand l'un des réactifs est épuisé (par exemple dans un mélange riche en hydrocarbure, la combustion des aldéhydes n'existe pratiquement pas). L'accumulation momentanée des peroxydes (on dit qu'il y a dégénérescence de la réaction) augmente avec la température initiale du réacteur et, à un certain moment, leur explosion de décomposition se produit. Elle s'arrête quand tous les peroxydes accumulés ont disparu. Nous pouvons, comme BLANCHARD, considérer la flamme froide comme une sorte de soupape évacuant le surplus des peroxydes. Dans la réaction qui, bien qu'invisible sur les enregistrements de pression, suit immédiatement l'explosion, l'oxydation des aldéhydes

joue un rôle important. C'est cette réaction qui, à une pression plus élevée, se transforme en flamme normale de deuxième stade. En élevant la température initiale du réacteur, la consommation de l'oxygène et du pentane par la flamme froide et la réaction lente étant moins grandes, la même accumulation des peroxydes peut se reproduire et introduire ainsi la périodicité. C'est l'épuisement du réactif minoritaire qui limite le nombre des flammes. Mais les flammes multiples se produisent dans des conditions différentes de celles de la première. Elles dépendent en particulier de l'état d'avancement de la réaction lente. Là encore nous pensons que l'influence des aldéhydes est prépondérante et que leur disparition progressive permet aux flammes multiples d'être de plus en plus intenses. Le mécanisme des flammes froides est ainsi un phénomène essentiellement lié aux peroxydes mais qui subit fortement l'influence des aldéhydes. Comme nous l'avons vu, il y a de fortes chances pour que cette influence provienne :

- à basse température, de la présence du formaldéhyde stable inhibiteur de la formation des peroxydes et de la disparition progressive des aldéhydes supérieurs ;

- à une plus haute température, de la disparition du formaldéhyde lié à l'existence du deuxième domaine.

Nous représentons sur les schémas (fig. 44) une partie de nos conclusions. Les flèches normales représentant des chemins réactionnels et les flèches pointillées des interactions encore mal connues. L'importance des réactions est liée aux grosseurs des flèches et celle des interactions au nombre des petites flèches. Nous reconnaissons volontiers le caractère hypothétique de certaines de nos affirmations. D'autres résultats expérimentaux, provenant en particulier de nouvelles méthodes physico-chimiques et d'analyses chimiques, tenant compte le plus possible de la morphologie ainsi que de la comparaison du comportement d'hydrocarbures de différentes structures, pourront nous apporter plus de certitude dans de nombreux domaines.

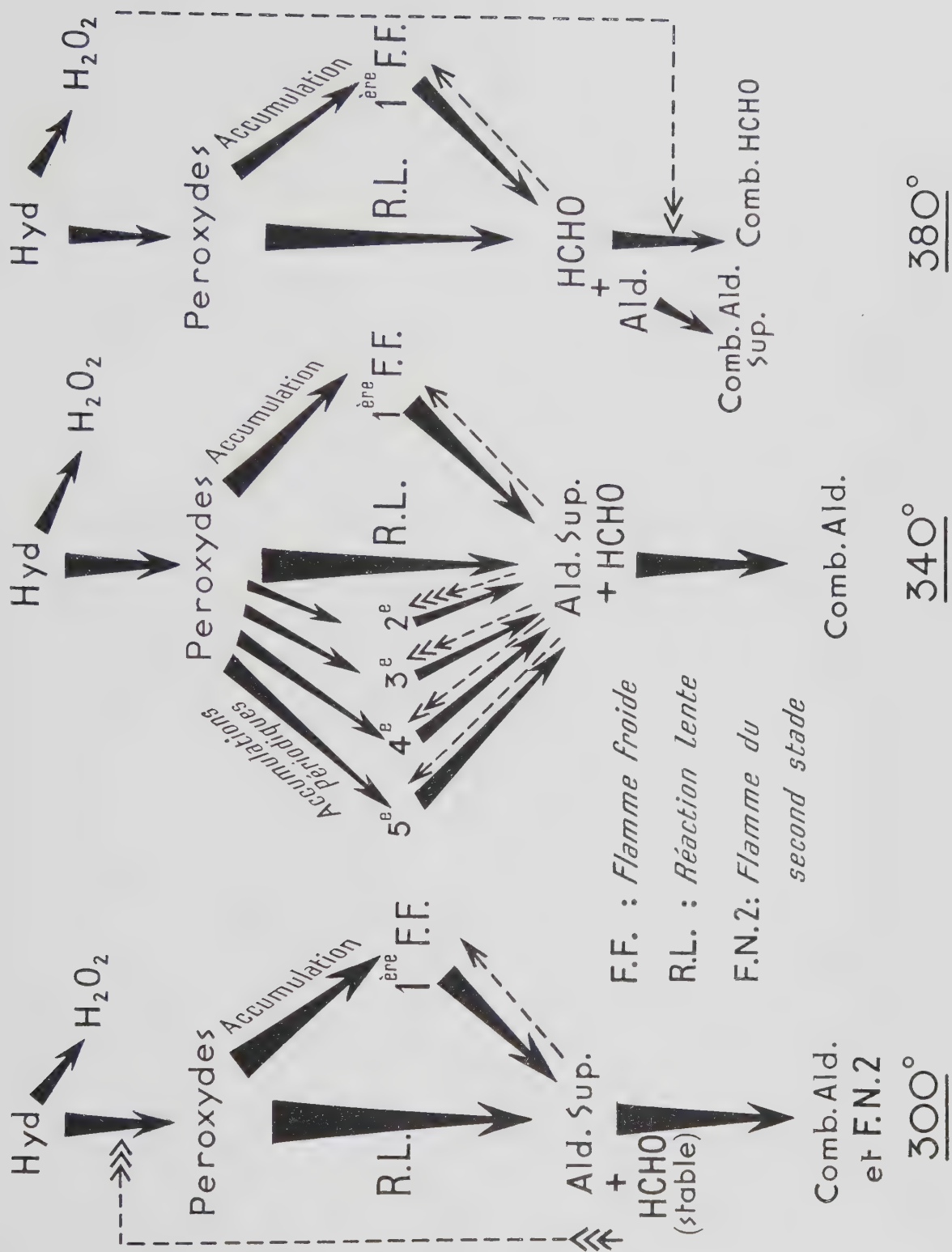


FIG. 44.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BLANQUET (P.). — (Résultats non publiés).
- (2) PERKINS (W. H.). — *J. Chem. Soc.*, **41**, 363 (1882).
- (3) TOWNEND (D. T. A.). — *J. Chem. Soc.*, p. 436 (1937).
- (4) AIVAZOV (B. V.) et NEUMANN (M. B.). — *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **8**, 617 (1938).
- (5) NEWITT (D. M.), BANT (L. M.) et KELKAR (V. V.). — *J. Chem. Soc.*, p. 1703 (1939).
- (6) NEUMANN (M. B.). — *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **11**, 679 (1939).
- (7) TOWNEND (D. T. A.). — *J. Chem. Soc.*, p. 337 (1939).
- (7 bis) HINSHELWOOD (C.) et EASTWOOD (T. A.). — *J. Chem. Soc.*, p. 733 (1952).
- (8) OUELLET (L.), LÉGER (E.) et OUELLET (C.). — *Chem. Physics*, **17**, 746 (1949).
- (9) MALHERBE (F. E.) et WALSH (A. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 824 (1950); **46**, 835 (1950).
- (10) DUGLEUX (P.). — Thèse-Paris (1948).
- (11) TOWNEND (D. T. A.) et MACCORMAC. — *J. Chem. Soc.*, p. 228 (1938).
- (12) BARDWELL (J.) et HINSHELWOOD (C.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 205**, 375 (1951).
- (13) CULLIS (F.) et WADDINGTON. — Ve Symposium on the combustion, p. 545 (1955).
- (14) CULLIS (F.). — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 42 (1950).
- (15) PARSONS (B. I.) et HINSHELWOOD (C.). — *J. Chem. Soc.*, p. 1799 (1956).
- (16) TOWNEND (D. T.). — Colloque C. N. R. S. sur la combustion, p. 113 (1948).
- (17) MILLER (S. A.) et ABBOTT (J. R.). — *Nature*, **168**, 474 (1951).
- (18) DOWNS (D.), STREET (J. C.) et WHEELER (R. W.). — *Fuel*, **32**, 288 (1953).
- (19) POPE (J. C.), DYKSTRA (F. J.) et EDGAR (G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1875 (1929).
- (20) FRÉLING (E.). — Thèse-Paris (1955).
- (21) BAILEY (H. C.) et NORRISH (R. G. W.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 212**, 311 (1952).
- (22) PRETTRE (M.), DUMANOIS (P.) et LAFFITTE (P.). — *C. R.*, **191**, 329 (1930).
- (23) AIVAZOV (B. V.) et NEUMANN (M. B.). — *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **4**, 6 (1936).
- (24) BARDWELL (J.). — Ve Symposium on the combustion, p. 529 (1955).
- (25) NEWITT (D. M.) et THORNES (L. S.). — *J. Chem. Soc.*, p. 1656 (1937).
- (26) GRAY (J. A.). — *J. Chem. Soc.*, p. 741 (1953).
- (27) KNOX (J. H.) et NORRISH (R. G. W.). — *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 928 (1954).
- (28) EGERTON (A.). — *Nature*, **167**, 191 (1951).
- (29) BONE (W. A.), FRASER (R. P.) et WITT (F.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 114**, 442 (1927).
- (30) VANPEE (M.) et GRARD (F.). — *Fuel*, **34**, 433 (1955).
- (31) DOWNS (D.), STREET (J. C.) et WHEELER (R. W.). — *Fuel*, **32**, 279 (1953).
- (32) GAYDON (A. G.), MOORE (N. P.) et SIMONSON (J. R.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 230**, 1 (1955).
- (33) SOKOLIK (A. S.) et YANTOVSKI (S. A.). — *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1253 (1947).
- (34) MALLARD (E.) et LE CHATELIER (H.). — *Annales des Mines*, **4**, 274 (1883).
- (35) NICLAUSE (M.). — Thèse-Nancy, p. 18 (1953).
- (36) FRÉLING (E.). — Ve Symposium on the combustion, p. 491 (1955).
- (37) MOUREUX (C.), DUFRAISSE (C.) et CHAUX (R.). — *Chimie et Industrie*, **18**, 3 (1927).
- (38) CHAMBERLAIN (G. H.) et TOWNEND (D. T.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 154**, 95 (1936).
- (39) STERN (W.), KRAVETZ (B.) et SOKOLIK (A.). — *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **9**, 141 (1938).
- (40) COMBE (A.), NICLAUSE (M.) et LETORT (M.). — *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, **10**, 929 (1955).
- (41) NEUMANN (M. B.) et DODRINSKAYA. — *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **4**, 623 (1953).
- (42) CHAMBERLAIN (G. H.) et WALSH (A. D.). — IIIe Symposium on the combustion, p. 375 (1949).
- (43) NEBEL (G. J.) et CRAMES (P. L.). — *Ind. Engng Chem.*, **47**, 2393 (1955).
- (44) VANPEE (M.). — *Bull. Soc. Chim. belges*, **64**, 235 (1955).
- (45) OUELLET (L.), LÉGER (E.) et OUELLET (C.). — *Chem. Physics*, **18**, 383 (1950).
- (46) JUTRAS (J.), LÉGER (E.) et OUELLET (C.). — *J. of Technologie*, **34**, 29 (1956).
- (47) EMELEUS (H. J.). — *J. Chem. Soc.*, **131**, 1733 (1929).
- *J. Chem. Soc.*, **128**, 2948 (1926).
- (48) TOPPS (J. E.) et TOWNEND (D. T.). — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 345 (1946).
- (49) MOORE (N. P.) et GAYDON (A. G.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 230**, 1 (1955).
- (50) — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 233**, 184 (1955).
- (51) GRAY (P.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 221**, 469, (1954).
- (52) GRAY (P.) et HALL (A. R.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 232**, 389 (1955).
- (53) MULLINS (B. P.). — IIIe Symposium on the combustion, p. 704 (1949).
- (54) RICE (F. O.) et RODOWSKAS (E. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 350 (1935).
- (55) WALSH (A. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, p. 305 (1946).
- (56) GRAY (P.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 221**, 462 (1954).
- (57) GRAY (P.) et YOFFE (A. D.). — *J. Chem. Soc.*, p. 3180 (1950).
- *J. Chem. Soc.*, p. 1412 (1951).
- (58) BRAND (J. C.). — *Chim. et Ind.*, p. 167 (1955).
- (59) SCHULER et REINEBECK. — *Z. Naturf.* **5 a**, 604 (1950).
- (60) WALSH (A. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 297 (1947).
- (61) GRAY (P.) et PRATT (T.). — *Nature*, **176**, 1171 (1955).
- (62) GAYDON (A. G.) et MOORE (N. P.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 233**, 184 (1955).

- (63) AIVAZOV (B.) et NEUMANN (M. B.). — *Z. Phys. Chem.*, **B. 33**, 349 (1936).
- (64) MALHERBE (F. E.) et WALSH (A. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 824 (1950).
- (65) PRETTE (M.). — III^e Symposium on the combustion, p. 397 (1949).
- (66) MACCORMAC (M.) et TOWNEND (D. T.). — *J. Chem. Soc.*, p. 238 (1938).
- (67) CHAMBERLAIN (G. H.) et WALSH (A. D.). — III^e Symposium on the combustion, p. 368 (1949).
- (68) FRÉLING (E.). — Colloque C. N. R. S. sur la combustion, p. 174 (1948).
- (69) WALSH (A. D.) et MALHERBE (F. E.). — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 835 (1950).
- (70) LUCQUIN (M.) et LAFFITTE (P.). — *C. R.*, **240** 1095 (1955).
- (71) NEWITT (D. M.) et THORNES (L. S.). — *J. Chem. Soc.*, p. 1656 (1937).
- (72) KNOX (J. H.) et NORRISH (R. G.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 221**, 151 (1954).
- (73) FRÉLING (E.) et LAFFITTE (P.). — Congrès Solvay, **8**, 119 (1950).
- (74) BATTEN (J. J.), GARDNER (H. J.) et RIDGE (J. J.). — *J. Chem. Soc.*, 3029 (1955).
- (75) POLAK (S. S.) et SHMERN (V. I.). — *Zh. Fiz. Khim.*, **27**, 631 (1953).
- (76) NEUMANN (M. B.) et TOUTAKIN. — *C. R.*, 205, 278 (1937).
- (77) BARDWELL (J.) et HINSHELWOOD (C.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A. 205**, 375 (1951).
- (78) BLANCHARD (L.). — Thèse-Québec (1955).
- (79) BATTEN (J. J.) et RIDGE (M. J.). — *Austral. J. Chem.*, **6**, 370 (1955).
- (80) KAMENETZKI (D. A. F.). — *Zh. Fiz. Khim.*, **14**, 30 (1940).
- (81) WALSH (A. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 305 (1947).
- (82) SALNIKOF (I. E.). — *Zh. Fiz. Khim.*, **23**, 258 (1949).
- (83) MONDAIN-MONVAL (P.) et QUANQUIN (B.). — *Ann. Chim.*, **15**, 404 (1931).
- (84) REPA (L. A.) et SHMERN (V. I.). — *Zh. Fiz. Khim.*, **28**, 414 (1954).
- (85) WALSH (A. D.). — *Fuel*, **33**, 243 (1954).
- (86) UBBELHODE (A. R.). — *J. appl. Chem.*, **3**, 193 (1953).
- (87) INGRAM (M.) et GOMER (R.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 500 (1955).
- (88) BELL (E. R.), KALEY (J. H.), RUST (F. F.), SEUBOLD (F. H.) et VAUGHAN (W. E.). — *Discuss. Faraday Soc.*, **10**, 242 (1951).
- (89) SYLL (D. W.) et WARD (J. C.). — *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 999 (1953).
- (90) RUST (F. F.), SEUBOLD (F. H.) et VAUGHAN (W. E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 338 (1950).
- (91) PEASE (R. N.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2296 (1955).
- (92) V^e Symposium on the combustion, p. 511 (1955).
- (93) LETORT (M.) et NICLAUSE (M.). — Colloque C. N. R. S. sur la combustion, p. 47 (1948).
- (94) NEUMANN (M. B.) et FEKLIKOF. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **91**, 877 (1953).
- (95) TWIGG (G. H.). — *Special supplement to Chem. Engng Sci.*, **3**, 5 (1954).
- (96) MALHERBE (F. E.) et WALSH (A. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 824 (1950).
- (97) THOMAS (J. R.) et GRANDALL (H. W.). — *Ind. Engng. Chem.*, p. 2759 (1951).
- (98) CULLIS (C. F.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 124 (1947).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ATTAQUE RADICALAIRE DES COMPOSÉS AROMATIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 mai 1957

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

J. SARRAILH

